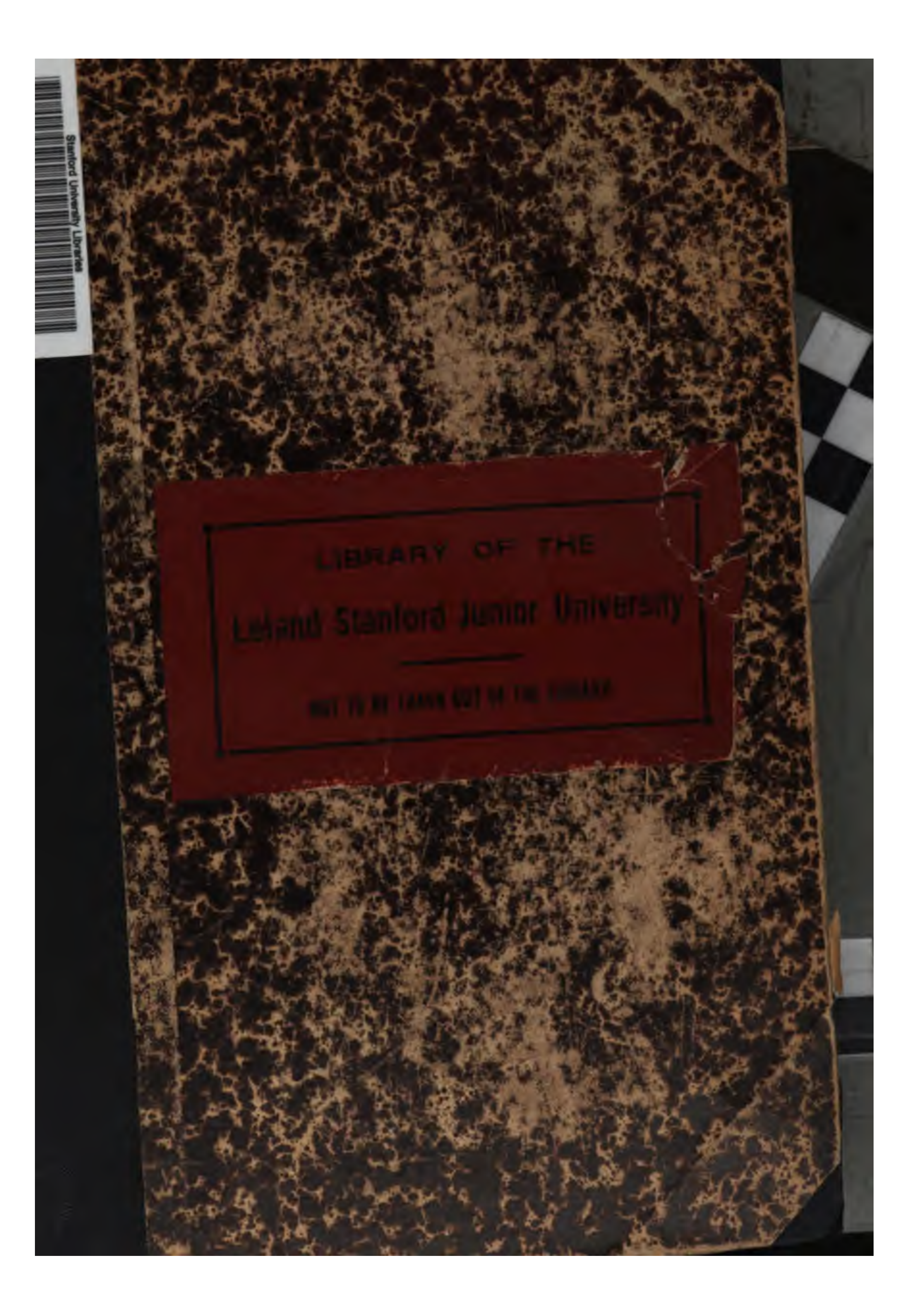

Stanford University Libraries
LIBRARY OF THE
Leland Stanford Junior University

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XXXVIII.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XXXVIII.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT VIERUNDSIEBZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

NEBST SIEBEN FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1889.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XXXVIII.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT VIERUNDSIEBZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

NEBST SIEBEN FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1889.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt.

Neue Folge. Band XXXVIII.

Neuntes Heft.

Zehntes Heft.

Elftes Heft.

Geschlossen am 15. October 1889.

Zwölftes Heft.

Geschlossen am 15. November 1889.

Nachweis zu den Figurentafeln.

1889. ANNALEN № 9.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXXVIII.

I. *Calorimetrische Untersuchungen;*

von C. Dieterici.

(Hierzu Taf. I Fig. 1.)

II. Das specifische Volumen des bei 0° gesättigten Wasserdampfes.

1. Die allgemeine Beziehung, welche für die gasförmigen Körper zwischen Druck, Volumen und Temperatur besteht, und welche im Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze zusammengefasst ist, gilt mit aller Strenge nur für ein ideelles Gas. Schon die sogenannten permanenten Gase zeigen, wie wir aus den Versuchen Regnault's, Thomson's und Joule's wissen, Abweichungen von jenem Fundamentalgesetze. Indessen sind die bei diesen Gasen beobachteten Abweichungen vom vollkommenen Gaszustande so geringe, dass wir sie für fast alle theoretischen wie experimentellen Untersuchungen vernachlässigen können und das M.-G.-L.-Gesetz für dieselben als gültig ansehen dürfen. Es gilt das aber nicht mehr für die Dämpfe. Allerdings wissen wir, dass auch diese, solange sie nur hinreichend weit über ihre Sättigungstemperatur überhitzt sind, jenes Fundamentalgesetz befolgen, aber in und in der Nähe der Sättigungstemperatur treten so erhebliche Abweichungen auf, dass die Anwendbarkeit des M.-G.-L.-Gesetzes aufhört. Es entsteht daher die Frage, in welchem Sinne, und in welcher Grösse zeigen sich diese Abweichungen, sind dieselben constante oder von der Temperatur abhängige, und worin ist die Ursache derselben zu suchen?

Die bisher vorliegenden Untersuchungen über die Dichte der gesättigten Dämpfe geben auf diese Fragen nicht genügenden Aufschluss; wohl stimmen sie darin überein, dass sie die Dampfdichte grösser ergeben, als nach dem M.-G.-L.-Gesetze

zu erwarten ist, aber über die weiteren Fragen weichen dieselben unter sich erheblich ab.

So fand **Regnault**, dass Wasserdampf, welcher zwischen Temperaturen von 30—55° gesättigt war, erst dann sich wie ein vollkommenes Gas verhalte, wenn der Druck 0,8, also einen constanten Bruchtheil von der jeder Temperatur entsprechenden Maximalspannung beträgt. Dagegen fanden **Fairbairn** und **Tate** die Abweichung des Wasserdampfes vom M.-G.-L.-Gesetz nicht constant, sondern mit der Temperatur abnehmend, sodass bei niederen Temperaturen die Dichte nahezu derjenigen gleich wurde, welche sich aus der Annahme der **Avogadro**'schen Hypothese berechnen liess.

Viel allgemeiner fasste **Herwig**[1]) das Resultat seiner Versuche, welche mit verschiedenen Substanzen ausgeführt waren, dahin zusammen, dass die Abweichung des gesättigten Dampfes vom M.-G.-L.-Gesetze bei derselben absoluten Temperatur ϑ für die Dämpfe aller Substanzen gleich sei, und dass, wenn d die theoretische, nach **Avogadro**'s Hypothese berechnete Dampfdichte, δ die experimentell gefundene bezeichnet, beide für alle Substanzen durch die Gleichung:

$$\delta = d \,.\, c \sqrt{\vartheta}$$

verknüpft sind, worin c eine Constante bedeutet, welche nach seinen Versuchen den Werth 0,0595 hat. Auch **Wüllner** und **Grotrian**[2]) fanden für Dampf bis zu zwei Atmosphären Druck diese Relation, wenn auch nicht ganz streng, bestätigt, fanden jedoch für verschiedene Substanzen verschiedene Werthe der Constante c, so für Wasser $c = 0{,}0536$. Endlich lassen sich auch die neuesten Beobachtungen des Hrn. **Perot**[3]) durch jene Gleichung darstellen, nur dass nach ihm der Werth der Constante c für Wasser 0,0527 ist.

In neuerer Zeit ist nun durch die Versuche von **Kayser** und **Bunsen** über die Verdichtung von Gasen an glatten Oberflächen, dann weiter durch die Beobachtungen von **Warburg** und **Ihmori**[4]) und einer ganzen Reihe anderer

---

1) **Herwig**, Pogg. Ann. **137**. p. 19 u. 592. 1869.
2) **Wüllner** u. **Grotrian**, Wied. Ann. **11**. p. 545. 1880.
3) **Perot**, Ann. de chim. et de phys. (6) **13**. p. 145. 1888.
4) **Warburg** u. **Ihmori**, Wied. Ann. **27**. p. 481. 1886.

Forscher die Aufmerksamkeit der Physiker wieder auf die Erscheinung der Adsorption von Gasen und Dämpfen an den Oberflächen gelenkt. Zweifellos muss dieser Vorgang auch bei den zur Ermittelung der Dichten gesättigter Dämpfe angestellten Versuchen mit in Betracht kommen und in dem Sinne wirken, dass er die Dichte grösser erscheinen lässt, als man nach der Avogadro'schen Hypothese erwarten soll. In welchem Maasse aber die Vaporhäsion an den Wandungen die bisherigen Versuche beeinflusst hat, darüber fehlt uns jeder Anhalt; denn die Methoden, welche bei den Untersuchungen über die Dampfdichte in Anwendung kamen, waren nicht empfindlich genug, um diesen Einfluss erkennen zu können. So gibt Hr. Wüllner an, dass innerhalb der Genauigkeitsgrenze der von ihm im Verein mit Grotrian ausgeführten Versuche eine merkliche Adhäsion sich nicht beobachten liess.

Im Folgenden sind Versuche mitgetheilt, welche sich auf Dampfdichte des bei 0° gesättigten Wasserdampfes beziehen.

Für Dämpfe so geringer Dichte liegen bisher keine directen Beobachtungen vor; alle früheren Versuche sind bei höheren Temperaturen ausgeführt. Und doch ist es in mehr als einer Hinsicht von Wichtigkeit, directes Beobachtungsmaterial über Dämpfe, welche bei niederen Temperaturen gesättigt sind, zu besitzen. Der Zusammenhang zwischen der Dampfspannungserniedrigung gelöster Salze und der Lösungswärme, der Gefrierpunktserniedrigung mit Lösungswärme und Dampfspannung und eine Reihe damit zusammenhängender Fragen, alle diese Beziehungen, welche die Theorie schon ergeben hat, lassen sich mit der Erfahrung erst dann vergleichen, wenn wir directe Beobachtungen über das specifische Volumen der bei niederen Temperaturen gesättigten Dämpfe besitzen. Die Annahme, welche wir in allen theoretischen Arbeiten wiederfinden, dass die bei niedrigen Temperaturen gesättigten Dämpfe das M.-G.-L.-Gesetz befolgen, ist experimentell nie direct erwiesen.

2. Die bisherigen Methoden zur Ermittelung des specifischen Volumens gesättigter Dämpfe lassen sich kurz so charakterisiren, dass sie entweder das Gewicht Flüssigkeit zu ermitteln suchten, welches als gesättigter Dampf ein ge-

gebenes Volumen erfüllte, oder umgekehrt das Volumen bestimmten, welches eine abgewogene Menge Flüssigkeit in Form von gesättigtem Dampf einnahm. In beiden Fällen basirt die Bestimmung der Dichte auf der directen Anwendung der Wage. Für Dämpfe, welche bei niederen Temperaturen gesättigt sind, sind diese Methoden nicht anwendbar, weil die Menge Flüssigkeit, welche in Dampfform übergeht, wenn man nicht das Volumen unbequem gross wählt, eine zu kleine ist. Nehmen wir an, es sei ein Volumen gegegeben von etwa 5 l; es handele sich darum, die Menge Wasser zu ermitteln, welche bei 0° dieses Volumen als gesättigter Dampf erfüllt, und wir verfahren, wie Hr. Perot (l. c.), indem wir jenes Volumen evacuiren, dann mit einem kleinen Wasserreservoir in Verbindung setzen und nun die Menge Wassers, welche in das Vacuum von 5 l hineinverdampft ist, durch die Gewichtszunahme einiger Trockengefässe bestimmen, welche mit dem Dampfraum nachträglich in Verbindung gebracht sind, so beruht die gesammte Bestimmung auf der geringen Gewichtszunahme der Trockengefässe. Nimmt man die Dichte des bei 0° gesättigten Wasserdampfes der Avogadro'schen Hypothese entsprechend an, so ergibt sich, dass 1 g Wasser in diesem Zustande ein Volumen von etwa 205 l hat. Also würden etwa 25 mg Wasser in das Volumen von 5 l hineingehen. Diese geringe Gewichtsmenge müsste durch die Differenz der Gewichte der Trockengefässe gemessen werden, eine Messung, welche, wenn man bedenkt, dass mit den letzteren verschiedene Manipulationen zwischen beiden Wägungen vorgenommen werden müssen, kaum auf 1 mg sicher ausgeführt werden kann.

Ebenso ungünstig, wie die Perot'sche Methode, würde sich die Wüllner'sche für Dämpfe geringer Dichte gestalten.

In einer kürzlich mitgetheilten Arbeit[1]) habe ich die Verdampfungswärme des Wassers bei 0° ermittelt; als Resultat der Versuche hatte sich ergeben, dass die Wärme, welche 1 g Wasser von 0° zur Verdampfung bei dieser Temperatur gebraucht, gemessen in mittleren Calorien 596,80 ist. Die Versuche, welche mit dem Eiscalorimeter ausge-

1) C. Dieterici, Wied. Ann. 37. p. 494. 1889.

führt waren, zeigten eine ausserordentlich gute Uebereinstimmung, sodass der Mittelwerth aller Versuche kaum um 0,1 Calorien unsicher ist. Wenn man diese Bestimmung benutzt, um die Menge Wasser, welche bei 0° in ein Vacuum von bekannter Grösse hineinverdampft, nicht direct durch Wägung, sondern durch die zum Verdampfen nothwendige Wärme zu ermitteln, so muss man wegen der Grösse der Verdampfungswärme zweifellos zu einer Methode kommen, welche leistungsfähiger als die bisher angewendeten ist. Um dies zu erkennen, genügt eine kurze Betrachtung:

Das Eiscalorimeter gestattet, wenn es sorgfältig behandelt wird, mit Sicherheit noch Wärmemengen von 0,03 Calorien zu bestimmen, und diese Sicherheit gilt auch für Versuche von so langer Dauer, wie diejenigen waren, welche ich in der ersten Mittheilung beschrieben habe. Nehmen wir nun das schon vorher benutzte Beispiel; es habe das Vacuum ein Volumen von 5 l, also verdampfen, um es bei 0° mit gesättigtem Dampf zu füllen, 25 mg Wasser. Zum Verdampfen dieser Wassermenge ist, wenn wir die Verdampfungswärme rund gleich 600 Calorien nehmen — eine Wärmemenge von rund 15 Calorien nothwendig. Diese Wärmemenge ist bei günstigsten Umständen auf 0,03 Calorien, d. h. auf 0,2 Proc., sicher messbar. Und demgemäss ist auch die Wassermenge mit derselben Sicherheit messbar, denn der Fehler, mit dem noch das Resultat der Verdampfungswärme des Wassers behaftet ist, ist verschwindend klein. Bei Anwendung dieser Methode ist uns also die Bestimmung der geringen Wassermenge von 25 mg auf 0,2 Proc. möglich, während wir bei directer Wägung kaum 4 Proc. Sicherheit erreichen können.

Aus dieser Ueberlegung geht hervor, dass, wenn man die Versuche in der Weise ausführte, dass man die Wärmemenge, welche zum Verdampfen gebraucht wird, der Messung unterwirft und aus ihr die verdampfte Flüssigkeitsmenge berechnet, man zu einer Methode gelangen musste, von der man sowohl exactere quantitative Resultate, als auch Aufschluss über die Adhäsionsvorgänge erwarten konnte, welche sich bei den bisherigen Dichtigkeitsbestimmungen der gesättigten Dämpfe der Beobachtung entzogen hatten.

3. Die Versuchsanordnung war dem vorstehend mitgetheilten Plane entsprechend folgende (vergl. Fig. 1): Zum Messen der Wärmemenge diente ein Eiscalorimeter, welches ebenso wie bei den früheren Versuchen behandelt wurde; die Veränderung des Eismantels wurde, wie dort, nach der Schuller und Wartha'schen Methode dadurch beobachtet, dass man die in gleichen Zeitintervallen vor, während und nach den Versuchen durch die Saugspitze eingesogenen, resp. ausgestossenen Quecksilbermengen mit der Wage bestimmte. Das innere Gefäss desselben war mit Quecksilber angefüllt, in welches ebenso wie bei den Versuchen über die Verdampfungswärme des Wassers ein mit beliebiger Quantität Wasser gefülltes Platin- oder Glasröhrchen, welches am unteren Ende zu einem kleinen Kugelgefäss sich erweiterte, eingesenkt war. An dieses Verdampfungsröhrchen war am anderen Ende ein Schliffstück angeschmolzen, welches die Verbindung mit einem längeren Glasrohr von etwa 6 mm lichter Weite vermittelte. Dieses Rohr führte durch die Eisumhüllungen, mit denen das Calorimeter zum Schutz gegen Wärmezuleitungen umgeben war, und aus dem den ganzen calorimetrischen Apparat umschliessenden Eisspinde heraus, bog aussen rechtwinklig um und endete in einem Schliffstück, welches die Verbindung mit dem Dampfraum herstellte. Der Dampfraum war sowohl in Bezug auf Gestalt wie auf Material verschiedenartig. Zu den in Tabelle I und II enthaltenen Versuchen diente eine Glasröhre von etwa 10 cm Durchmesser und 65 cm Länge, an deren beiden rund zulaufenden Enden Glasröhren von etwa 6 mm lichtem Durchmesser angeblasen waren, welche passend gebogen waren und beiderseits in Schliffen endeten. Diese engeren Röhren trugen kurz nach der Ansatzstelle an den Dampfraum Hähne und vermittelten mit Hülfe der Schliffe an ihren Enden die Verbindung einerseits mit dem vom Verdampfungsröhrchen heraufführenden Glasrohre, andererseits mit einem mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Gefässe, an welches weiter, ebenfalls durch einen Schliff verbunden, eine Quecksilberluftpumpe von der Töpler-Hagen'schen Construction ansetzte. Bei den Versuchen der Tabelle III und IV war der röhrenförmige Dampfraum durch Kugelballons ersetzt,

in welche die Zu- und Ableitungen (vgl. Fig. 1) durch einen Schliff mit Quecksilberdichtung eingeführt waren; der Dampfraum war stets umgeben von einem Bade constanter Temperatur.

Zur Vorbereitung der Versuche waren folgende Operationen nöthig: Das Verdampfungsröhrchen wurde mit 2 bis 3 g Wasser gefüllt und in das Calorimeter eingesetzt und dann durch das Verbindungsrohr mit dem Dampfraum verbunden, welcher seinerseits wieder durch das Phosphorsäuregefäss mit der Pumpe zusammenhing. Es wurde dann, nachdem schon der Dampfraum unter Anwendung einer gewöhnlichen Stiefelluftpumpe bis auf etwa 10 mm Druck evacuirt war, die Verdünnung mit Hülfe der Quecksilberluftpumpe weiter getrieben, während beide Hähne offen waren, sowohl der Hahn I zwischen dem Dampfraum und dem Verdampfungsröhrchen, als auch der Hahn II zwischen ersterem und dem Phosphorsäuregefäss. Wenn man bis auf 4,5 mm Hg verdünnt hatte, begann Verdampfung, welche man nach etwa zehn Minuten durch Schliessen des Hahnes I unterbrach. Dieses Verdampfen diente dazu, sowohl das im Verdampfungsrohre enthaltene Wasser von der absorbirten Luft zu befreien, als auch die Luft aus dem Verbindungsrohre durch den nachdrängenden Wasserdampf herauszutreiben. Während nun Hahn I geschlossen, Hahn II geöffnet war, wurde der Dampfraum durch fortgesetztes Pumpen vollständig evacuirt, und nachdem das erreicht war, zwei bis drei Stunden bei geöffnetem Hahn II, geschlossenem Hahn I, also in Verbindung mit dem Trockengefässe ruhig stehen gelassen.

Nun erst konnten die Versuche beginnen, welche in der Weise ausgeführt wurden, dass man zunächst die Constanz des Calorimeters beobachtete durch Wägung der während der zwei bis drei Stunden Zeit des Austrocknens des Dampfraumes ausgestossenen, resp. eingesogenen Quecksilbermenge. In einem gegebenen Zeitmoment wurde dann das Quecksilbergefäss an der Saugspitze gewechselt, Hahn II geschlossen und Hahn I geöffnet; jetzt füllte sich der Dampfraum mit Wasserdampf, und es ergab sich, dass — soweit nicht Condensationen in Betracht kamen — zwanzig Minuten genügten, um den Dampfraum vollständig mit Wasserdampf zu erfüllen.

Nach zwanzig Minuten wurde dann, ohne an der Stellung der Hähne etwas zu ändern, wiederum das Quecksilbergefäss an der Saugspitze gewechselt und dies nach abermals zwanzig Minuten wiederholt. Die Beobachtungen des zweiten und dritten, eventuell auch vierten und fünften Intervalls von zwanzig Minuten dienten dazu, die Beendigung des Verdampfungsprocesses oder aber nachträgliche Condensation zu beobachten. Erst nachdem man durch diese Beobachtungen der Beendigung des Processes sicher war, wurde Hahn I geschlossen und Hahn II behufs Wiederaustrocknens des Dampfraumes geöffnet, indem man zugleich wieder die Pumpe in Thätigkeit setzte. Nach zwei bis drei Stunden konnte dann ein zweiter Versuch dem ersten folgen; es ergab sich, dass diese Zeit zum Austrocknen genügte, während eine Stunde nicht ausreichte.

Da das Verdampfungsröhrchen mit einem ausreichenden Vorrath von Flüssigkeit gefüllt war, das Calorimeter durch die Eisumhüllungen, das dieselben umgebende Eisspind und weiter noch durch niedrige Zimmertemperatur geschützt war, endlich alle Schliffe völlig dicht hielten, so konnte man tagelang die ganze Vorrichtung zusammengesetzt stehen lassen und zu beliebiger Zeit Versuche ausführen.

Bei diesen Versuchen ist es nothwendig, dass die Temperatur des Calorimeters die niedrigste ist, welche überhaupt in dem bei geöffnetem Hahne I dem Dampfe dargebotenen Raume vorkommt.

Der Druck des Dampfes ist daher derjenige des bei 0° gesättigten Wasserdampfes, also 4,52 mm nach Magnus, 4,60 mm nach Regnault, 4,63 mm nach Fischer;[1]) diesen Druck zu variiren, gestattet die Methode zunächst nicht; sie gestattet also zunächst nicht eine Controle der Anwendung des Mariotte'schen Gesetzes auf die Dämpfe. Dagegen gestattet sie eine Untersuchung der Gültigkeit des Gay-Lussac'schen Gesetzes; denn indem man bei verschiedenen Temperaturen des den Dampfraum umgebenden Bades Versuche ausführt, bestimmt man die Dichte des zu der Temperatur des Bades überhitzten Wasserdampfes, welcher eine

1) Fischer, Wied. Ann. 28. p. 400. 1886.

Spannung gleich der des bei 0° gesättigten Dampfes besitzt. Indem man die Temperatur des Bades immer mehr sinken lässt und näher an 0° wählt, nähert man sich der Sättigungstemperatur; bei dieser tritt labiles Gleichgewicht ein, sinkt die Temperatur noch mehr, so findet bei geöffnetem Hahn I fortdauernde Destillation in den Dampfraum hinein statt.

Die Bedingung, dass die Temperatur des Calorimeters die niedrigste des ganzen Dampfraumes sein musste, zog es nach sich, dass bei den folgenden Versuchen nicht diejenige Sicherheit erreicht wurde, welche vorn als erreichbar hingestellt wurde. Denn da der ganze Apparat zusammengesetzt und völlig luftleer längere Zeit stehen blieb, so genügte die geringe Differenz zwischen der Schmelztemperatur des unreinen, das Calorimeter umgebenden Eises und der Calorimetertemperatur, der Schmelztemperatur des aus reinem, destillirtem Wasser erzeugten Eismantels, um in der Röhrenleitung, welche das Verdampfungsröhrchen mit dem Dampfraum verband, eine fortdauernde Destillation aus dem Verdampfungsröhrchen nach der Stelle hin zu veranlassen, wo sie die aus unreinem Eise gebildeten Eisumhüllungen durchschnitt. Oeffnete man dann den Hahn I, so wurde nicht die ganze Dampfmenge aus dem Wasser im Calorimeter geliefert, sondern ein Theil auch von jenen in der Röhrenleitung condensirten Wassermengen. Deshalb musste dafür gesorgt werden, dass die Röhrenleitung sofort nach dem Austritt aus dem Calorimeter eine höhere Temperatur als 0° hatte. Dadurch war nun rückwärts wiederum eine geringe Wärmezuleitung durch das Verbindungsrohr zum Calorimeter bedingt; diese wurde zwar möglichst dadurch compensirt, dass man das Niveau der aussen an die Saugspitze angesetzten Quecksilbernäpfe ein wenig erniedrigte und durch diese Druckerniedrigung ein geringes Gefrieren im Calorimeter hervorbrachte, indessen war jene Wärmezuleitung variabel, und daher konnte nicht das Calorimeter zum höchsten Grade seiner Genauigkeit gebracht werden. Immerhin war dieselbe doch noch so gross, dass Versuche, welche bei gleicher Temperatur des Dampfraumes ausgeführt wurden, selten um mehr mehr als 1 Proc. im Maximum voneinander abwichen.

Ein zweiter Umstand trat noch der Ausführung der Ver-

suche hindernd entgegen. Während der ganze Apparat zusammengesetzt und luftleer bei geschlossenem Hahne I längere Zeit stehen blieb, gefror das Wasser im Verdampfungsröhrchen im Calorimeter. Der Grund ist sofort erkennbar: das Wasser im Verdampfungsrohr stand nur unter dem Druck von 4,5 mm Hg, hatte also wegen der Druckerniedrigung einen Gefrierpunkt, welcher ein wenig höher lag, als der des umgebenden Calorimetereises. Diese geringe Temperaturdifferenz brachte ein langsames Gefrieren des Wassers im Verdampfungsrohr hervor. Aus dieser Schwierigkeit half ich mir dadurch, dass ich das reine Wasser durch eine 0,1-procentige Kochsalzlösung ersetzte.

Nach den Beobachtungen von Wüllner bringt ein Gehalt von 0,1 g Kochsalz auf 100 g Wasser eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,06° C. hervor; diese genügte, um die durch die Druckerniedrigung hervorgebrachte Gefrierpunktserhöhung mehr als auszugleichen. Eine merkliche Dampfspannungserniedrigung tritt durch diesen geringen Salzgehalt nicht ein, wie aus der einfachen Ueberlegung folgt, dass bei — 0,06° C. die Dampfspannung über der Lösung dieselbe sein muss, wie über dem reinen Eise. Nach den theoretischen Berechnungen von Kirchhoff und anderen und den directen Beobachtungen von Ramsay und Young und Fischer nimmt die Dampfspannung des Eises von 0 bis 1° um 0,3 mm bis 0,4 mm Hg ab, also für 0,06° etwa um 0,02 mm. Diese Dampfspannungsdifferenz würde bei —0,06° bestehen, bei 0° würde nur die Differenz der Dampfspannungszunahmen des reinen Eises und der Salzlösung von —0,06° bis 0° bestehen bleiben.

Auch die Berechnung der Menge des gebildeten Dampfes erleidet bei Anwendung dieser schwachen Lösung keine merkliche Veränderung. Denn die Betrachtung eines einfachen isotherm-reversiblen Kreisprocesses zeigt, dass, wenn 1,001 g der Lösung verdampft, die hierzu verbrauchte Wärmemenge gleich sein muss der negativ genommenen Condensationswärme der gebildeten Dampfmenge von 1 g oder der Verdampfungswärme des reinen Wassers diese vermindert um die Lösungswärme von 0,001 g Salz in 1 g Wasser bei 0°. Für so schwache Lösungen liegen leider keine directen Beobachtun-

gen vor. Nach Hrn. Winkelmann's[1]) Beobachtungen nimmt die Lösungswärme des Kochsalzes bei 0° mit der Verdünnung erheblich zu und erreicht bei einer Lösung 1 g Salz in 32,37 g Wasser den Werth 27,1 Cal. Bei noch weiterer Verdünnung wird der Werth der Lösungswärme noch steigen, muss sich aber einem Grenzwerth nähern, weil von einem gewissen Grade der Verdünnung an bei weiterer Verdünnung keine Wärmetönung mehr eintritt. Die Beobachtungen von Winkelmann zeigen auch schon, dass die Curve, welche die Lösungswärme in ihrer Abhängigkeit von der Concentration darstellt, sich asymptotisch einem Grenzwerthe nähert. Nach ihnen werden wir für stark verdünnte Lösungen die Lösungswärme für 1 g Kochsalz in Wasser auf etwa 40 Cal. veranschlagen können. Von dieser Wärmemenge würde also der tausendste Theil, also 0,04 Cal. von der Verdampfungswärme des Wassers abzuziehen sein, um die Verdampfungswärme für soviel Salzlösung zu ergeben, dass 1 g Dampf sich bildet. Man erkennt, dass diese Differenz verschwindend klein ist und die Unsicherheit des Werthes der Verdampfungswärme des reinen Wassers nicht erreicht. Ich habe deshalb den nachfolgenden Berechnungen den letzteren zu Grunde gelegt.

Alle folgenden Versuche sind mit dieser 0,1 procentigen Kochsalzlösung ausgeführt; durch zeitweiliges Erneuern der Füllung des Verdampfungsröhrchens wurde dafür gesorgt, dass sich die Concentration nicht merklich verändert.

3. In der folgenden Tabelle I sind die Resultate der ersten Versuchsreihe enthalten. Zu diesen Versuchen diente als Dampfraum eine Röhre von etwa 10 cm Durchmesser und 65 cm Länge, welche auf der Glashütte von Schilling in Gelberg aus Thüringer Glas geblasen war. Das Volumen betrug bei 0° zwischen den Hähnen I und II 5007,7 ccm, wie eine doppelt ausgeführte Volumenbestimmung durch Wasserwägung ergeben hatte. Die Röhre war sorgfältig mit Schwefelsäure, Kalilauge und Alkohol gereinigt, jedoch nicht mit Wasser ausgekocht, sie war nach dem Zusammensetzen des ganzen Apparates evacuirt. Der Druck der noch im

---

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 149. p. 1. 1873.

Apparat enthaltenen Luft betrug etwa 0,05 mm bis 0,1 mm Hg; dieser Druck konnte berechnet werden aus der Grösse der Luftblase, zu welcher beim Pumpen die in der Luftpumpe noch enthaltene Luft zusammengedrückt wurde. Die grosse Annehmlichkeit, diese Drucke schnell aus den Volumverhältnissen der Pumpe berechnen zu können, entschied für die Wahl der Quecksilberluftpumpe nach der Töpler-Hagen'schen Construction.

In der ersten Spalte der Tabelle ist die Temperatur des Wasserbades angegeben, welches den Dampfraum umgab, also die Temperatur der gebildeten Wasserdämpfe, deren Druck stets der Sättigungsdruck bei 0^0 ist. Es folgt dann die Angabe der Quecksilbermengen Hg in Milligrammen, welche nach Schliessen des Hahnes II und Oeffnen von Hahn I, also nach Einleitung der Dampfbildung infolge der im Calorimeter entwickelten Wärmeentziehung aus der Saugspitze in zwei Intervallen von je zwanzig Minuten austraten; die Beobachtung des zweiten Intervalls bewies die Vollendung der Dampfbildung.

Unter Anwendung der unter Correction angegebenen Quecksilbermengen, welche die aus den Beobachtungen der Constanz des Calorimeters für die Versuchsdauer sich ergebende kleine Correction enthält, ist die Spalte Hg corrigirt abgeleitet, welche die beim Versuche ausgetretene um die kleine Correction veränderte Quecksilbermenge in Milligrammen enthält. Diese Quecksilbermengen finden sich dann für Versuche, welche bei nahe zusammenliegenden Temperaturen ausgeführt sind, auf gleiche Mitteltemperatur reducirt in der folgenden Spalte wieder. Aus den Mittelwerthen der auf gleiche Temperatur reducirten Beobachtungen berechnet sich durch Division mit 15,44 die während des Versuchs im Calorimeter verbrauchte Wärmemenge gemessen in mittleren Calorien, und durch weitere Division mit 596,8, der Verdampfungswärme des Wassers, daraus die verdampfte Wassermenge *m* in Grammen, also durch Multiplication mit 1000 die in der folgenden Spalte in Milligrammen gemessenen verdampften Wassermengen *m*. Mit Hülfe des bekannten Volumens *V* des Dampfraumes ist die für die angegebenen Mitteltemperaturen sich ergebende Dampfdichte d_t oder die in der

Volumeneinheit (1000 ccm) bei jener Temperatur enthaltene Masse angegeben. Unter der Annahme, dass für die Dämpfe der Temperaturausdehnungscoëfficient $\alpha = {}^1/_{273}$ derselbe ist, wie der der permanenten Gase, ist endlich in der letzten Spalte aus den Beobachtungen die Dampfdichte bei 0° berechnet, unter der Voraussetzung, dass das Gay-Lussac'sche Gesetz selbst bis zur Sättigungstemperatur giltig sei.

Tabelle I.

Dampfraum: Röhre aus Thüringer Glas. Volumen bei 0°.
$V_0 = 5007,7$ ccm.

t	Hg beob. in mg 1.	2.	Correction	Hg corrigirt	Hg reduc. auf Mittel-temperatur		Wasser-menge m in mg	$\delta_t = \frac{m}{V} \cdot 1000$	$\delta_0 = \delta_t(1 + \alpha t)$
0°	278,5	13,9	0						
0,3°	262,5	0	0						
1	231,6	0	−0,4						
1,5	225,4	0	−0,4	225,0	1,5°	225,0			
„	224,1	0	−0,8	223,3		223,3			
					1,5°	224,1	24,320	4,8564	4,8832
2,0	224,7	0	−1,3	223,4		223,0			
2,2	222,4	0	−1,6	220,8		220,5			
2,5	221,0	0	+1,1	222,1		222,1			
2,7	220,3	0	+2,5	222,8	2,5°	223,0			
2,7	220,7	0	−0,6	220,1		220,3			
2,8	222,8	0	−1,2	221,6		221,9			
2,9	220,7	0	+0,2	220,9		221,3			
					2,5°	221,73	24,063	4,8049	4,8445
4,1	218,5	0	+1,2	219,7		219,4			
4,2	219,0	0	−0,6	218,4		218,2			
4,3	220,7	0	−0,7	220,0	4,4°	219,9			
4,4	220,3	0	−0,6	219,7		219,7			
4,4	220,4	0	+0,1	220,5		220,5			
4,75	219,7	0	0	219,7		220,0			
					4,4°	219,6	23,831	4,7583	4,8365
7,6	216,7	0	+1,4	218,1	7,65°	218,1			
7,7	217,3	0	+1,6	218,9		218,9			
					7,65°	218,5	23,712	4,7342	4,8708
9,9	216,8	0	0	216,8	10°	216,75			
10,1	217,4	0	−0,7	216,7		216,75			
					10°	216,75	23,522	4,6960	4,8747
19,8	207,7	0	0	207,7	10°	207,7			
„	208,5	0	0	208,5		208,5			
					19,8°	208,1	22,584	4,5075	4,8604
								Mittel:	4,8617

Aus der vorstehenden Versuchsreihe ergeben sich einige für die weitere Untersuchung wichtige Folgerungen.

Zunächst zeigt ein Blick auf die Spalte der auf gleiche Mitteltemperaturen reducirten Beobachtungen, dass dieselben innerhalb eines Intervalles von rund 1 Proc. der zu messenden Grösse zusammenliegen; also folgt: die Methode der Untersuchung gestattet, eine Wassermenge von etwa 24 mg mit einer solchen Sicherheit zu bestimmen, dass mehrere unter gleichen Umständen ausgeführte Beobachtungen um nicht mehr als im Maximum um 1 Proc., also 0,24 mg differente Resultate ergeben. Diese Sicherheit geht weit über diejenige hinaus, welche man erreichen könnte, wenn man die verdampfte Wassermenge direct durch Differenzwägung zu bestimmen versuchte. Indessen ist es schon hier auffallend, dass das Fehlerintervall nur bei denjenigen Temperaturen ein so grosses ist, welche dem Sättigungspunkt nahe liegen, während bei den höheren Temperaturen die Beobachtungen viel besser untereinander übereinstimmen und der vorn als erreichbar hingestellten Genauigkeit nahe kommen. Es lässt dieser Umstand schon hier eine andere Ursache vermuthen, welche bei Temperaturen, welche dem Sättigungspunkt nahe liegen, die Beobachtungen beeinflusst.

Ueber die Natur der bei 0° gesättigten Dämpfe ergeben sich folgende Folgerungen.

Aus der Uebereinstimmung der unter δ_0 angeführten Zahlen, welche die aus den bei höheren Temperaturen ausgeführten Beobachtungen berechnete Dampfdichte bei 0° darstellen, schliessen wir:

1. dass der Ausdehnungscoëfficient der überhitzten Dämpfe mit der Sicherheit, welche diese Versuche gestatten, gleich $^1/_{273}$, also gleich dem der permanenten Gase gefunden wird.

2. dass dieser Ausdehnungscoëfficient gültig ist bis auf etwa 1,5° an den Sättigungspunkt heran.

Aus den Beobachtungen bei Temperaturen unter 1,5° ist die Abweichung vom Gay-Lussac'schen Gesetze erkennbar, welche die Dämpfe in unmittelbarer Nähe des Sättigungspunktes zeigen. Nach ihnen könnte man schliessen, dass die Dichte sehr schnell und stark zunimmt. Bei 0°

zeigt sich auch nach dem Versuche noch weitere Condensation in dem Dampfraume.

Diese Schlüsse werden aber sofort andere, wenn wir die nächste, in Tabelle II enthaltene Versuchsreihe in Betracht ziehen. Die in dieser Tabelle enthaltenen Versuche sind mit derselben Röhre als Dampfraum und vollkommen in derselben Weise ausgeführt, wie die der Tabelle I, nur war der Dampfraum bis zum äussersten Grade der erreichbaren Verdünnung ausgepumpt, sodass bei weiterem Pumpen das Quecksilber hart anschlug, und eine Luftblase, zu der die in der Kugel der Luftpumpe etwa noch vorhandene Luft zusammengedrückt wurde, überhaupt nicht mehr wahrgenommen wurde; der Druck, der im Dampfraum noch herrschte, war kleiner als 0,001 mm Hg. Die einzelnen Spalten der Tabelle sind leicht verständlich: unter t ist die Temperatur des Dampfraumes, unter Hg beobachtet die Quecksilbermengen, welche nach Schliessen des Hahnes II und Oeffnen des Hahnes I in drei Zeitintervallen von je 20 Minuten aus der Saugspitze austraten, unter „Correction“ die Calorimetercorrection für die ganze Versuchsdauer aufgeführt. Eine weitere Berechnung ist nicht angeschlossen, weil die qualitativen Folgerungen ebenso gut an den Versuchsdaten unmittelbar erkannt werden können, da ja die Quecksilbermengen den verdampften Wassermengen direct proportional und rund zehnmal so gross sind.

Tabelle II.

Ausgestossene Quecksilbermengen. Hg beobachtet in Milligr.

Temp.	1.	2.	3.	Correction
0°	288,1	25,5	13,0	0,0
0,3	274,2	17,1	9,9	+0,5
1,5	242,4	0,4	0	+0,6
2,5	233,0	1,8	0	+0,6
3,8	232,4	3,0	0	−1,4
„	232,7	2,5	1,3	−1,1
5,1	228,3	0,3	0	+0,1
8,5	221,9	„	0	0

Diese Versuche lassen folgende wichtige Schlüsse ziehen:

Bei der Sättigungstemperatur 0° zeigt sich eine starke Condensation, aber eine Condensation, welche in dem zweiten

Intervall (3) von 20 Minuten nach dem Versuch wesentlich kleiner ist, als im ersten (2) und daher nicht einer constanten Destillation infolge von Temperaturdifferenz zugeschrieben werden kann. Eben dasselbe zeigt der Versuch bei 0,3° des Dampfraumes. Mit zunehmender Temperatur wird diese Condensation kleiner und ist bei den Versuchen zwischen 1,5 und 5° im allgemeinen schon nach den ersten 20 Minuten nach dem Versuche (2) vollendet. Bei 8,5° zeigt sich keine nachträgliche Condensation, indessen ist die Quecksilbermenge, welche während des Versuches ausgestossen ist, wesentlich grösser als diejenige, welche wir nach den Versuchen der Tabelle I für dieselbe Temperatur erwarten müssen. Demnach müssen wir schliessen, dass auch bei diesem Versuche dieselbe Ursache obwaltet, wie bei den vorhergehenden, nur ist die Condensation schon während der Dauer des Versuches beendet.

Durchgängig finden wir ferner die bei den Versuchen der Tabelle II ausgestossenen Quecksilbermengen, also auch die verdampften Wassermengen, grösser, als die den gleichen Temperaturen entsprechenden der Tabelle I, und wollten wir nach diesen Versuchen den Temperaturausdehnungscoëfficient der Wasserdämpfe berechnen, so würden wir denselben wesentlich grösser als den der permanenten Gase und nicht constant, sondern mit abnehmender Temperatur zunehmend finden.

Die Versuche der Tabelle II ergeben also vollkommen andere Resultate als diejenigen der Tabelle I; während wir bei diesen das M.-G.-L.-Gesetz bis auf 1,5° an die Sättigungstemperatur bestätigt fanden, ergeben die letzten Versuche schon 8° oberhalb der Sättigungstemperatur starke Abweichungen.

Die beiden Versuchsreihen unterscheiden sich nur dadurch, dass bei der ersteren noch Luft von 0,05 bis 0,1 mm Hg Druck im Dampfraum zurückgeblieben war, während bei der letzteren die Evacuirung eine vollständige war. Diese Verschiedenheit der Drucke kann offenbar nicht direct die Differenz der Resultate bedingt haben, denn die Anwesenheit dieser geringen Luftmenge kann nach dem Dalton'schen Gesetze nicht auf die Menge des gebildeten Dampfes

von Einfluss sein, wohl aber auf die Geschwindigkeit der Dampfbildung. Dass aber bei den Versuchen der Tab. I die Dampfbildung vollendet war, geht daraus hervor, dass in dem zweiten Intervall von zwanzig Minuten keine weitere Wärmeentziehung im Calorimeter beobachtet werden konnte.

Das Vorhandensein der geringen Luftmenge im Dampfraum kann aber indirect die Verschiedenheit der Resultate herbeigeführt haben. Wir wissen, dass Glasflächen, welche in Berührung mit einer Atmosphäre von Wasserdampf sind, selbst dann sich mit einer Wasserhaut überziehen, wenn der darüber befindliche Wasserdampf überhitzt ist, und die ausgedehnten Versuchsreihen von Warburg und Ihmori (l. c.) lassen sowohl die Dicke der Wasserhaut als auch ihre zeitliche Ausbildung erkennen. Diese Wasserhaut haftet mit grosser Energie an den Wandungen fest und löst sich nur sehr schwer von denselben los, wie das die vielen Versuche mit Geissler'schen Röhren beweisen, dagegen bildet sie sich relativ schnell wieder. Fussend auf diesen Erfahrungen werden wir kaum irre gehen in der Annahme, dass bei den Versuchen der Tab. I die Wasserhaut während des Austrocknens des Dampfraumes sich nicht von den Wandungen losgelöst hat, während sie bei der zweiten Versuchsreihe, bei welcher die Evacuirung vollständig war, ganz oder theilweise losgerissen ist und sich beim Eintritt des Dampfes in den Dampfraum neu bildete. Wir haben dann also die nachträgliche Verdampfung, welche bei der zweiten Versuchsreihe im zweiten und dritten Intervall von zwanzig Minuten beobachtet ist, als dadurch bedingt anzusehen, dass sich diese Wasserhaut neu bildete. Der ganze zeitliche Verlauf ihrer Bildung stimmt mit den Beobachtungen von Warburg und Ihmori überein, ebenso wie die Beobachtung, dass die Condensation wesentlich vom Grade der Ueberhitzung abhängig ist, sich schnell vollzieht und kleiner ist, wenn die Wasserdämpfe vom Sättigungszustande weit entfernt sind, dagegen grösser ist und entsprechend länger dauert bei grösserer Annäherung an den Sättigungszustand.

5. Wenn es nun weiter sich darum handelt, quantitativ die Dichte der bei 0° gesättigten Wasserdämpfe kennen zu lernen, so wird man suchen müssen, die Condensation an

den Wandungen möglichst zu vermeiden. Dazu ist es nach den Erfahrungen der Herren Warburg und Ihmori vortheilhaft, erstens andere Glassorten als Thüringer Glas zu wählen, zweitens die Oberfläche durch Abkochen mit Wasser alkaliarm zu machen, und drittens erschien es nach den Erfahrungen der in Tab. I und II mitgetheilten Versuche zweckmässig, die Evacuirung des Dampfraumes nicht bis zur äussersten Grenze zu treiben.

In den folgenden zwei Tabellen sind die Resultate von Versuchen wiedergegeben, welche auf die quantitative Bestimmung der Dichte der bei 0° gesättigten Wasserdämpfe abzielten.

Tabelle III.

Rundkolben aus grünem märkischen Glas: Volumen bei 0°
$V_0 = 5881,2$ ccm.

t	p	Ausgestossene Quecksilbermenge Hg in mg 1	2	3	4	Calorimetercorr.	Hg corrigirt	Hg reducirt auf Mitteltemperatur	Wassermenge m in mg	$d_t = \frac{m}{v} \cdot 1000$	$d_0 = d_t(1+\alpha t)$
	mm Hg					mm Hg					
0°	0,005	277,9	6,2	4,3	2,1	−1,6	288,9				
—	0,02	274,8	4,9	0	0	+0,5	280,2				
—	0,1	259,7	7,6	4,2	0	−5,1	266,4	266,4			
—	0,12	257,7	5,4	0	0	+0,8	263,9	263,9			
—	0,15	255,0	7,0	4,5	0	−3,15	263,4	263,4			
—	0,15	257,4	7,0	2,0	0	+0,8	265,8	265,8			
—	0,17	251,8	9,2	3,3	0	0	264,3	264,3			
								0° =264,76	28,732	4,8854	4,8854
3,3	0,02	263,0	0			−1,0	262,0	3,3° =262,0	28,433	4,8341	4,8933
4,2	"	262,7	0			−1,4	261,3 }	4,25° 261,3			
4,3	"	260,7	0			−0,2	260,5 }	260,5			
								4,25° =260,9	28,313	4,8136	4,8898
7	0,04	259,5	0			0	259,5	7° =259,5	28,162	4,7875	4,9136
9,4	0,02	259,6	0			−2,5	256,1 }	255,4			
9,5	"	258,9	0			−1,0	257,9 }	10,1° 257,3			
10,1	0,04	254,8	3,5	0		−1,8	256,5 }	256,5			
"	0,06	253,9	4,4	0		−2,2	256,1 }	256,1			
								10,1° =256,33	27,818	4,7286	4,9086
20,2	0,005	246,8	0			0	246,8 }	246,8			
"	"	247,1	0			−0,7	246,4 }	246,4			
"	"	246,5	0			−0,3	246,2 }	246,2			
								20,2° =246,47	26,745	4,5449	4,9046
										Mittel:	**4,8992**

Tabelle IV.

Rundkolben aus schwerem schlesischen Kaliglas. Volumen bei 0° $V_0 = 6576{,}5$ ccm.

t	p	Ausgestossene Quecksilbermenge Hg in mg 1.	2.	3.	4.	Calorimetercorr.	Hg corrigirt	Hg reducirt auf Mitteltemperatur		Wassermenge m in mg	$\delta_t = \frac{m}{V} \cdot 1000$	$\delta_0 = \delta_t\,(1+\alpha t)$
	mm Hg					mm Hg						
0°	0,000	316,6	14,5	0,3	0	0						
"	0,05	299,5	4,3	2,3	0	0						
"	0,08	293,3	5,3	1,7	0	+0,1						
"	0,1	290,2	4,7	0,3	0	+2,1	297,3		297,3			
"	"	291,4	5,5	0,1	0	−1,3	295,7		295,7			
"	"	289,8	6,2	0,4	0	0	296,4		296,4			
								0°	=296,47	32,1718	4,8919	4,8919
5,6	0,000	295,4	0	—	—	−4,3	291,1		291,1			
"	0,01	293,6	0	—	—	−2,2	291,4	5,6°	291,4			
5,7	0,1	235,7[1]	57,3	0	—	−1,4	291,6		291,6			
								5,6°	=291,37	31,6204	4,8074	4,9082
9,4	0,01	286,8	0	—	—	−0,3	286,5		285,8			
10,0	0,04	285,2	0	—	—	0	285,2	10°	285,2			
"	0,04	285,3	0	—	—	−0,2	285,1		285,1			
10,3	0,01	285,5	0	—	—	−0,3	285,2		285,5			
								10°	285,4	30,9714	4,7082	4,8874
20	0,000	274,2	0	—	—	+0,0	274,2		274,2			
"	"	276,4	0	—	—	−0,6	275,8	20,0°	275,8			
"	"	275,1	0	—	—	−0,1	275,0		275,0			
								20°	275,0	29,8439	4,5368	4,8958
											Mittel:	4,8958

Die Versuche sind wie die der Tab. I und II ausgeführt, als Dampfraum dienten Rundkolben, in deren Hals ein Glasrohr eingeschliffen war, an welches die Zu- und Ableitungen (s. Fig. 1) angeblasen waren. Der zu den Versuchen der Tab. III verwendete Rundkolben war aus grünem märkischen Glase von Rohrbeck in Berlin, der zu den Versuchen der Tab. IV dienende aus schwerem schlesischen Kaliglas von Warmbrunn und Quilitz. Beide Ballons waren vor den Versuchen mit Wasser längere Zeit abgekocht, ihre Volumina sind bei den Tabellen angegeben. Beide Tabellen sind ebenso angeordnet, wie die früheren, nur ist neben der Spalte t noch eine Spalte eingeschoben, in welcher unter p

1) Bei diesem Versuche war infolge eines Versehens das erste Zeitintervall nur 10 Minuten.

der Quecksilberdruck in Millimetern angegeben ist, welchen die im Dampfraum noch vorhandene Luft ausübte. Diese Drucke sind ermittelt aus der Grösse der Luftblase, zu welcher beim letzten Pumpenhub die in der Kugel der Quecksilberpumpe noch vorhandene Luft zusammengepresst wurde.

Die in den vorstehenden Tabellen zusammengefassten Versuche lassen folgende Schlüsse ziehen.

Bei 0^0 und sehr hoher Verdünnung zeigt sich erhebliche Condensation; dieselbe erreicht verhältnissmässig schnell ein Ende und ist daher nicht einer dauernden Destillation infolge einer Temperaturdifferenz zwischen dem Dampfraum und dem Calorimeter zuzuschreiben, sondern kann nur von der Condensation an den Glaswandungen herrühren; dieselbe ist wesentlich kleiner, als bei den Versuchen der Tab. III; es zeigt sich also die Erfahrung Warburg's (l. c.) bestätigt, dass andere Glassorten als Thüringer Glas verhältnissmässig weniger stark condensiren, und dass die Fähigkeit, zu condensiren, durch Abkochen mit Wasser verringert wird.

In dem Maasse, als Luft in dem Dampfraum gelassen wird, nimmt die Condensation ab; lässt man Luft von 0,1 mm Spannung und mehr in dem Dampfraum, so ist allerdings die Geschwindigkeit des Verdampfens herabgesetzt, und daher der Dampfraum im ersten Intervall von 20 Minuten noch nicht vollständig mit Dampf erfüllt; aber die gesammte Menge verdampfter Flüssigkeit ist constant und unabhängig von dem Drucke, der in dem Dampfraum vorhandenen Luft. Die Erklärung dieser Erscheinung ist zweifellos die, dass das Vorhandensein der Luft während der Zeit des Austrocknens die auf den Wandungen vorhandene Wasserhaut, welche zudem noch wegen ihrer geringen Dicke unter einer sehr grossen Capillarspannung steht, nicht verdampfen lässt; wird nun ein neuer Versuch ausgeführt, so sind die Wandungen schon mit derjenigen Wassermenge, welche sie condensiren können, beladen, und wir erhalten daher die Dichte des gesättigten Wasserdampfes frei von dem störenden Einflusse der Wandungen. Die unter Anwendung dieses Kunstgriffs ausgeführten Versuche können nicht dieselbe gute Uebereinstimmung zeigen, wie die bei höheren Temperaturen angestellten,

weil sie erstens längere Zeit in Anspruch nehmen, und daher die calorimetrische Unsicherheit grösser wird, und zweitens, weil man nicht sicher die unveränderte Beschaffenheit der Wasserhaut garantiren kann.

Dass man aber bei diesen Versuchen in der That die Dichte des bei 0° gesättigten Wasserdampfes frei von dem Einfluss der Condensation an den Wandungen gemessen hat, dafür sprechen folgende Punkte:

1. Die bei 0° und Gegenwart von Luft ausgeführten Versuche ergeben constante Resultate, während bei vollkommener Evacuirung inconstante, mit zunehmender Verdünnung grösser werdende Wassermengen verdampfen.

2. Die bei 0° erhaltenen Zahlen lassen eine Dichte des bei 0° gesättigten Dampfes berechnen, welche übereinstimmt mit derjenigen, welche aus den bei höheren Temperaturen ausgeführten Beobachtungen unter Anwendung des Gay-Lussac'schen Gesetzes berechnet wird. (Spalte δ_0 der Tabellen III und IV.)

3. Die Mittelwerthe der Dichte δ_0 des bei 0° gesättigten Wasserdampfes der Versuchsreihen III und IV stimmen vollkommen miteinander überein, obgleich verschiedene Glassorten und verschieden grosse Oberflächen in Anwendung kamen, und diese Dichte stimmt auch mit derjenigen, welche sich aus der Versuchsreihe I, bei welcher die Bedingungen am ungünstigsten waren, hinreichend gut überein. Die Grössen der Oberflächen variirten in der Weise, dass auf 1 l Volumen bei den Versuchen der Tab. I 460 qcm Oberfläche, bei III 312 qcm und bei IV 300 qcm kamen.

Als Gesammtresultat folgt also:

Der bei 0° gesättigte Wasserdampf befolgt, wenn man von der Condensation an den Wandungen absieht, das Gay-Lussac'sche Gesetz bis zum Sättigungspunkt.

Die Dichte desselben ergibt sich

aus Versuchsreihe	I	$\delta_0 =$	4,8617	mg/cdm,
" "	III	$=$	4,8992	"
" "	IV	$=$	4,8958	"
also im Mittel:		$\delta_0 =$	4,8856	mg/cdm.
Oder das spec. Volumen des bei 0° gesättigten Wasserdampfes ist		$v_0 =$	204,680	mg/cdm.

Es wäre wohl berechtigt, bei der Berechnung des Gesammtmittels die Versuche der Tab. I auszuschliessen, denn bei diesen war man noch nicht aufmerksam gewesen auf die Condensation und hatte daher auch nicht immer die Bedingungen so getroffen, dass dieselbe vermieden wurde. Deshalb stimmen auch die dortigen Versuche unter sich nicht so gut überein. Ich habe aber trotzdem auch diese bei der Berechnung des Gesammtmittels hinzugezogen, weil es ja möglich wäre, dass sämmtliche Beobachtungen noch durch eine ihnen allen gemeinsame Condensation mit einem constanten Fehler behaftet sind. So unwahrscheinlich dieser Fehler ist, so ist er doch nicht vollkommen ausgeschlossen, und deshalb will ich auch die Sicherheit des Gesammtmittels auf nicht mehr als 0,5 Proc. verbürgen.

6. Auch bei der Annahme dieses Fehlers des Resultates geht die Sicherheit desselben weit über diejenige hinaus, welche wir für die Berechnung des specifischen Volumens des bei 0° gesättigten Wasserdampfes aus den Spannungsbeobachtungen bei dieser Temperatur in Anspruch nehmen können. Wir müssen vielmehr jetzt umgekehrt verfahren und aus dem hier gefundenen specifischen Volumen den Druck des gesättigten Wasserdampfes bei 0° berechnen. Diese Berechnung ist berechtigt, denn mit dem Nachweis der Gültigkeit des Gay-Lussac'schen Gesetzes bis zur Sättigungstemperatur ist auch zugleich die Gültigkeit der Avogadro'schen Hypothese erwiesen. Benutze ich zu dieser Berechnung das Resultat Jolly's, dass 1 l H unter 45° Breite und 760 mm Druck bei 0° 0,089 523 g wiegt, und nehme ich als Moleculargewicht $H_2O = 17,9633$, so ergibt sich als Druck der bei 0° gesättigten Wasserdämpfe $p_0 = 4,619$ mm Hg, und dieser so berechnete Druck hat ebenfalls nur eine Unsicherheit von etwa 0,5 Proc., ist also weit sicherer, als durch kathetometrische Beobachtungen wohl je wird erreicht werden können. Magnus fand für diesen Druck $p_0 = 4,525$ mm. Regnault $p_0 = 4,60$ mm, endlich Fischer $p_0 = 4,63$ mm.

Demnach können wir das oben gefundene Resultat auch so aussprechen:

Die Dichte des bei 0° gesättigten Wasserdampfes ist

diejenige, welche sich nach Avogadro's Hypothesen theoretisch berechnen lässt. Der Druck des bei 0° gesättigten Wasserdampfes ist $p_0 = 4,619$ mm Hg.

Dies Resultat entspricht aber demjenigen, welches aus der Herwig'schen Relation zu folgern ist. Wie schon eingangs erwähnt, besteht nach Herwig zwischen der experimentell gefundenen Dichte d der gesättigten Dämpfe und der theoretisch nach Avogadro's Hypothese berechneten δ die Beziehung:

$$d = \delta . c . \sqrt{\vartheta},$$

wo ϑ die absolute Temperatur und c eine Constante bedeutet, welche nach ihm den Werth $c = 0,0595$ hat, nach Wüllner und Grotrian 0,0536 und nach Hrn. Perot 0,0527.

Wenn diese Relation den wahren Zusammenhang darstellte, so muss es eine Temperatur $\vartheta = 1/c^2$ geben, für welche die theoretische Dichte δ gleich der experimentell gefundenen d wird; oberhalb dieser Temperatur müsste $d > \delta$, unterhalb derselben $d < \delta$ sein. Nach den angegebenen Werthen der Constante c würde sich diese Grenztemperatur berechnen:

nach Herwig	$\vartheta = 282,4$	$= + 9,4°$	Celsius
„ Wüllner und Grotrian	$= 348,1$	$= +75,1$	„
„ Perot	$= 360,0$	$= +87,0$	„

Die Resultate aller dieser Beobachter ergeben also bei 0° eine kleinere Dichte als die theoretische. Diese Folgerung ist schon für sich unwahrscheinlich, die grosse Differenz zwischen den Resultaten der verschiedenen Beobachter bestärkt uns ausserdem in der Vermuthung, dass bei jenen Beobachtungen die Adhäsion an den Wandungen das Resultat beeinflusst hat, sodass wir geneigt sind, auf die Differenz zwischen dem von uns gefundenen Resultate mit den älteren Beobachtungen kein wesentliches Gewicht zu legen.[1])

---

1) In meiner letzten Mittheilung hatte ich auf einen Kreisprocess hingewiesen, den Hr. Wüllner in seinem Lehrbuch **3.** p. 719 und 20 ausführt, und aus dem sich die Verdampfungswärme des Wassers bei 0° = 588,98 ergab. Die Voraussetzung jener Berechnung, dass das M.-G.-L.-Gesetz für die Dämpfe gelte, ist jetzt für 0° allerdings bewiesen, aber nicht für höhere Temperaturen, Ich verzichte daher auf ein näheres Eingehen auf jenen Kreisprocess um so mehr, als derselbe, wie auch Hr. Wüllner selbst hervorhebt, nur durchgeführt ist, um eine untere Grenze für den Werth des Wassers festzulegen.

Wichtiger sind die folgenden Berechnungen, zu denen die Bestimmung des specifischen Volumens der bei 0° gesättigten Wasserdämpfe Veranlassung gibt.

Von den einzelnen Grössen, welche in die bekannte Gleichung:

$$J \,.\, r = v \,.\, \vartheta \,.\, \frac{dp}{d\vartheta}$$

zwischen dem mechanischen Aequivalent der Wärme J, der Verdampfungswärme r, dem specifischen Volumen des gesättigten Dampfes v, der Verdampfungstemperatur ϑ und der Spannungszunahme der gesättigten Dämpfe $dp/d\vartheta$ eingehen, kennen wir:

das mechanische Aequivalent der Wärme für die mittlere Calorie:

$$J = 424{,}36 \,.\, 10^5 \text{ g cm}^2 \text{sec}^{-2} = 432{,}5 \text{ Grammmeter}$$

in mittlerer Breite,[1])

die Verdampfungswärme bei der Verdampfungstemperatur:

$$\vartheta_0 = 273^0,$$

bezogen auf dieselbe Wärmeeinheit:

$$r_0 = 596{,}8 \text{ Cal.}$$[2]),

endlich v_0 das specifische Volumen der bei $\vartheta = 273^0$ gesättigten Wasserdämpfe: $v_0 = 204{,}68 \text{ cdm}^3$.

Aus diesen Daten folgt die Spannungszunahme $dp/d\vartheta$ bei $0^0 = 0{,}3398$ mm Hg für 1° Temperaturzunahme.

Broch berechnet für 0,1° Temperaturzunahme aus den Regnault'schen Spannungsbeobachtungen:

$$dp/d\vartheta = 0{,}0330 \text{ mm Hg}.$$

Die obige Gleichung gilt aber auch für den Uebergang aus dem festen in den dampfförmigen Zustand, nur haben wir für r_0 einzusetzen ϱ_0, die Verdampfungswärme des Eises bei derselben Temperatur, und für $dp/d\vartheta$ die Spannungszunahme $d\pi/d\vartheta$ über dem Eise. Da nun für $\vartheta = 273^0$

$$\varrho_0 = r_0 + l_0$$

ist, wo l_0 die Schmelzwärme des Eises = 79,87 mittlerer Calorien ist, so ergibt sich ebenso:

$$d\pi/d\vartheta = 0{,}3852 \text{ mm Hg}$$

für 1° Temperaturzunahme.

---

1) Dieterici, Wied. Ann. **33.** p. 417. 1888.

2) Vorige Mittheilung.

Die Differenz beider oder die Tangentendifferenz der Dampfspannungscurven über Eis und Wasser im Nullpunkt:

$$d\pi / d\vartheta - dp / d\vartheta = 0{,}0455 \text{ mm Hg}.$$

stimmt mit dem von Fischer (l. c.) aus seinen Beobachtungen berechneten Werthe 0,0465 überein.

7. Ich möchte diese Arbeit nicht beschliessen, ohne noch auf einige Punkte aufmerksam zu machen.

Nach den Versuchen der Herren Warburg und Ihmori haben wir die Ursache für die Condensation an den Wandungen in dem Gehalt der Oberfläche an Alkalien zu suchen. Die an der Oberfläche locker gebundenen Alkalien lösen sich nach jener Erklärungsweise, erniedrigen durch Bildung der Lösung die Dampfspannung in der Nähe der Wandungen und bringen dadurch die Condensation hervor. Die Dicke der condensirten Schichten ist nach jenen Versuchen, wenn die Temperatur mehr als 1° über der Sättigungstemperatur liegt, etwa 1 bis $5 . 10^{-6}$ cm, sie steigt bei Annäherung an die Sättigungstemperatur und ist bei etwa 0,2° über derselben bis zu $20 . 10^{-6}$ beobachtet. Es ist von Interesse, eine gleiche Berechnung für die von mir beobachteten Condensationen anzustellen. Ich lege für diese Berechnung die ersten Versuche der Tabellen II, III und IV zu Grunde und nehme den Versuchsdaten entsprechend an, dass von den ausgestossenen Quecksilbermengen, resp. 100, 15 und 35 mg oder 10,8, 1,6 und 3,8 mg Wasser auf die Condensation entfallen. Die Oberflächen boten resp. 2300, 1830 und 2000 qcm Fläche, also berechnen sich die Dicken der bei der Sättigungstemperatur condensirten Schichten zu: $4 . 10^{-6}$ cm für das benutzte thüringer Glas, $0{,}9 . 10^{-6}$ cm für das märkische Glas und endlich $2 . 10^{-6}$ cm für das Kaliglas.

Diese Dicken sind zwar von derselben Grössenordnung, wie die von den genannten Herren beobachteten, jedoch immerhin merklich kleiner. Diese Differenz ist aber nicht von grosser Bedeutung; denn jene Versuche selbst zeigen ja, wie ausserordentlich verschieden sich die verschiedenen Glassorten in Bezug auf ihre Fähigkeit, zu condensiren, verhalten. Auffallend ist die schnelle Vollendung der Verdichtung an der Oberfläche, und dass dieselbe überhaupt ein Ende erreicht. Diese Thatsache zwingt uns zu der Annahme, dass

selbst in so dünnen Schichten, wie sie hier beobachtet sind, schon die oberste Lage reines Wasser ist, und dass die in den unteren Lagen gelösten Alkalien nicht in jene oberen hinein diffundiren können; denn wenn das der Fall wäre, hätte sich eine dauernde Condensation ergeben müssen, weil ja dann auf der Oberfläche eine dauernde Dampfspannungserniedrigung bestehen würde. Die Condensation findet nach Hrn. Warburg nicht statt an Körpern, welche in Wasser unlöslich sind. Ich habe bei Vorversuchen, welche allerdings nicht so sicher sind, dass ich ein endgültiges Urtheil darauf bauen möchte, keine wesentliche Veränderung der Condensation nach einem Versilbern der Glaswandungen erkennen können. Interessant scheint es mir, zu untersuchen, ob ein Ueberziehen derselben mit einer Substanz, an der das flüssige Wasser nicht adhärirt, also etwa mit Paraffin, von wesentlicher Wirkung ist. Offenbar ist die in dieser Arbeit angewendete Methode zum Studium dieser Condensationsvorgänge ausserordentlich geeignet, weil sie geringe Massen mit grosser Sicherheit zu messen gestattet, während zugleich die Oberfläche beliebig vergrössert werden kann.

Sie ist aber auch zur Entscheidung weiterer Fragen geeignet. Zunächst ist in der vorliegenden Arbeit nur geprüft die Gültigkeit des Gay-Lussac'schen Gesetzes für die Dämpfe. Es bietet keinerlei Schwierigkeit, auch das Mariotte'sche Gesetz zu prüfen, indem man Salzlösungen bekannter Concentrationen verdampfen lässt. Man würde dann ebenso, wie man hier selbst ohne völlige Vermeidung der Condensation die Dampfspannung des (nahezu) reinen Wassers sicherer, als es kathetometrisch möglich ist, ermitteln konnte, zu einer genauen Kenntniss der Dampfspannung über Salzlösungen und damit zu einer sicheren Kenntniss des Gesetzes von der molecularen Dampfspannungserniedrigung verschiedener gelöster Salze kommen können.

Der Uebelstand ist aber der, dass die Methode an die Temperatur 0° gebunden ist; meine nächsten Bemühungen sollen darauf ausgehen, dieselbe auch auf andere Temperaturen auszudehnen.

Berlin, phys. Inst. der Univ.

II. *Einige Demonstrationsversuche zum Nachweis einseitiger Electricitätsbewegung in verdünnten Gasen bei Anwendung glühender Electroden;*
von J. Elster und H. Geitel.

(Hierzu Taf. I Fig. 2–5.)

Die nachfolgende Mittheilung bezweckt die Angabe einiger einfacher Versuche zum Nachweis gewisser polarer Unterschiede, die sich in erhitzten Gasen gegenüber dem Durchgange der Electricität herausstellen, und welche im Zusammenhange stehen mit der beim Contact von Gasen und glühenden Körpern auftretenden Electricitätsentwickelung.

Durch eine Reihe von Experimentaluntersuchungen[1]) glauben wir die Thatsache festgestellt zu haben, dass Gase durch den Contact mit einem glühenden Körper die Fähigkeit annehmen, in sie eingetauchte Leiter electrisch zu erregen. Die nähere Analyse der Erscheinung führte zu der Vorstellung, dass die beobachtete Electrisirung durch das Gas vermittelt wird, in der Weise, dass an dem glühenden Körper die Gastheilchen sich electrisch laden, während in diesem das gleiche und dem Vorzeichen nach entgegengesetzte Quantum Electricität frei wird. Bei Berührung mit einem als Electrode dienenden Leiter geben die geladenen Gastheilchen ihre freie Electricität an diesen ab.

Der durch die Anwesenheit des glühenden Körpers bedingte electrische Zustand des Gases konnte durch Messung der auf der Electrode erregten freien Spannung mittelst eines empfindlichen (Quadrant-) Electrometers festgestellt werden; nur in einem Falle, nämlich beim Anblasen einer in Luft glühenden Platinoberfläche, war die auftretende Spannung gross genug (150 Volt), um an einem gewöhnlichen Gold- oder Aluminiumblattelectroskope wahrgenommen zu werden.

Indessen fand sich noch eine zweite Möglichkeit, diesen electrischen Zustand des Gases zu zeigen. Dieselbe beruhte auf dem in einigen Einzelfällen seit langer Zeit bekannten unipolaren Leitungsvermögen erhitzter Gase[2]), d. h. der Fähigkeit der-

---

1) Vgl. J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **37**. p. 315. 1889.

2) Bezüglich der einschlägigen Literatur verweisen wir auf unsere Mittheilung: Wied. Ann. **26**. p. 1. 1885.

selben, unter gewissen Bedingungen die positive oder negative Electricität besonders leicht abzuleiten.

Wir glauben den allgemeinen Satz hinstellen zu können, dass ein durch Contact mit einem glühenden Körper positiv erregtes Gas vorwiegend leicht negative Electricität entladet, und umgekehrt.

Bis jetzt haben wir denselben ausnahmslos bestätigt gefunden und möchten im Folgenden unter Zugrundelegung desselben einige der in den genannten Abhandlungen beschriebenen Versuche in einer Form darstellen, welche sie für Demonstrationszwecke geeignet erscheinen lässt.

§ 2. Bei den zu beschreibenden Versuchen wurden ausschliesslich Platindrähte oder Kohlenfäden verwendet, die durch eine Batterie von einigen Zinkkohlen-Elementen in Gluth versetzt werden konnten. Da die Electrisirung der Gase auch bei starker Verdünnung deutlich auftritt und die zur Erreichung eines gewissen Glühzustandes des Drahtes erforderliche Stromintensität um so kleiner wird, je verdünnter das Gas ist, so erscheint es vortheilhaft, die Versuche an Gasen vorzunehmen, deren Dichtigkeit auf einen sehr geringen Bruchtheil der normalen verringert ist. Man erreicht dies, indem man den zum Glühen bestimmten Draht oder Kohlenfaden sammt der Electrode in einem Glasrecipienten (nach Art einer electrischen Glühlampe) anbringt; mittelst einer Quecksilberluftpumpe kann dem Gasinhalt jede beliebige Dichtigkeit innerhalb der wünschenswerthen Grenzen gegeben werden. Ist dieselbe erreicht, so schmilzt man den Apparat von der Pumpe ab.

So hergestellte Recipienten erwiesen sich als sehr bequem zum Gebrauch. Die Erhitzung ist, besonders bei Anwendung von Kohlenfäden und Platindrähten von nur 0,2 mm Stärke nicht so hoch, dass eine Gefahr des Zerspringens zu befürchten wäre. Unentbehrlich sind sie zum Nachweise gewisser Erscheinungen, die wie der unten beschriebene Einfluss magnetischer Kräfte nur bei niederen Gasdrucken deutlich hervortreten.

In Betreff der zu verwendenden Gase ist zu bemerken, dass es in erster Linie auf das Verhalten von verdünnter Luft, O und H ankommt; bei den beiden letzteren Gasen

hat man die Bequemlichkeit, die Recipienten unmittelbar an der Pumpe füllen zu können, indem man Sauerstoff aus einem mit $KClO_3$ gefüllten angeschmolzenen Glasrohre, Wasserstoff aus einem mit diesem Gase beladenen Palladiumdraht, durch Erhitzen entwickelt.[1])

§ 3. Zu den Grundversuchen werden verwandt die Apparate Fig. 2 und 3 ($^1/_2$ der natürlichen Grösse). Zwei bei *C* und *D* zu Oesen gebogene Platindrähte von 0,2 mm Dicke sind in die Wand des Recipienten eingeschmolzen und bis *AB* mit Emailleglas umhüllt, bei *AB* ist die Verbindung entweder (Fig. 2) durch den freien spiralförmig gewundenen Draht selbst oder durch einen Kohlenfaden (Fig. 3) von 4—8 Volt Klemmenspannung gebildet. *P* ist eine als Electrode dienende Platinplatte, die durch einen bei *E* aus dem Recipienten heraustretenden, im Inneren mit blauem Emailleglas (letzteres ist in den Figuren überall schraffirt gezeichnet) umkleideten Platindraht mit einem Electroskope in Verbindung gesetzt werden kann. *X* und *Y* sind Ansatzröhren, durch deren eine der Apparat an eine Quecksilberluftpumpe angeschmolzen wird. Apparat Fig. 2 wird mit Luft oder Sauerstoff, Apparat Fig. 3 mit Wasserstoff unter etwa 0,01 mm Druck gefüllt. So vorgerichtet, können die Recipienten zum Nachweis des unipolaren Leitungsvermögens des mit dem glühenden Körper *AB* in Contact befindlichen Gases verwendet werden. Zu dem Zwecke hat man nur *E* mit einer Electricitätsquelle zu verbinden; wir verwandten meist eine grossplattige Zamboni'sche Säule von etwa 200 Volt Spannung oder eine Zink-Platin-Wasser-Batterie von 200 Elementen (212 Volt Spannung). Zugleich communicirt *E* durch einen Leitungsdraht mit einem Gold- oder Aluminiumblattelectroskop, zweckmässig von der Form, die von F. Exner[2]) vorgeschlagen ist. Eine Pohl'sche Wippe, deren Quecksilbernäpfe auf Siegellackfüssen ruhen, ermöglicht nach Belieben den einen oder anderen Pol der Säule mit *E* in Verbindung zu setzen, während der andere zur Erde abge-

1) Das Verfahren ist des näheren auseinander gesetzt Wien. Ber. 97. IIa. p. 1182. Oct. 1888.

2) Exner, Wien. Ber. 45. II. p. 1084. 1887.

leitet ist; durch Herausheben des beweglichen Theiles der Wippe kann man *E* nach ertheilter Ladung von der Säule vollständig isoliren.

Ladet man zunächst *P* in dem mit Luft oder O gefüllten Recipienten (Fig. 2) positiv, während *AB* nicht glüht, so beobachtet man eine gewisse, der vollen Spannung der Säule entsprechende Divergenz der Aluminiumblättchen. Lässt man dann *AB* bis zur Gelbgluth erglühen, so bleibt die Divergenz ungeändert, mag man selbst die Verbindung mit dem positiven Pole der Säule aufheben. Ist dagegen *P* mit dem negativen Pole verbunden, so verschwindet die Divergenz der Blättchen beim Erglühen des Drahtes völlig oder nahezu vollständig, jedenfalls tritt ein sofortiges Zusammenfallen ein, sobald man die Verbindung mit dem Pole der Säule unterbricht. Hierdurch ist nachgewiesen, dass in verdünnter Luft oder in verdünntem O durch einen glühenden Platindraht negative Electricität leichter fortgeführt wird, als positive, oder mit anderen Worten, dass den genannten Gasen bei Gegenwart eines glühenden Platindrahtes ein negativ unipolares Leitungsvermögen zukommt.

Gerade die umgekehrte Erscheinung zeigt der einen Kohlenfaden enthaltende, mit verdünntem H gefüllte Apparat Fig. 3; hier behält *P* negative Ladungen bei, während positive unmittelbar beim Erglühen des Kohlenfadens abgeleitet werden. Verdünntes H erhält also beim Contact mit einem glühenden Kohlenfaden ein positiv unipolares Leitungsvermögen. (Dieser Versuch ist schon von Hittorf[1]) angestellt, allerdings in anderer Form.)

Vollkommen deutlich, wenn auch nicht so stark hervortretend, zeigt sich die gleiche Erscheinung an einem in H glühenden Platindrahte, besonders wenn dem Gase eine Spur Fettdämpfe beigemischt sind. Da letztere infolge der leichteren Verdampfung des Fettes im Vacuum von selbst aus gefetteten Hähnen und Schliffstücken in die Recipienten eindringen, so ist, wie wir in unserer vorigen Arbeit[2]) schon hervorhoben, bei Herstellung von solchen Apparaten, welche

1) Hittorf, Wied. Ann. **21.** p. 137. 1884.
2) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **37.** p. 318. 1889.

die Sauerstoff- oder Luftwirkung rein zeigen sollen, die Vermeidung derartiger Verbindungsstücke dringend geboten.

Wir bemerken, dass es ein einfaches Mittel gibt, sich von der richtigen Beschaffenheit der Recipienten zu überzeugen. Misst man nach der von uns a. a. O. angegebenen Methode die durch das Erglühen des Drahtes oder Kohlenfadens auf *P* entstehende freie Spannung mittelst des Quadrantelectrometers, und stellt sich dieselbe positiv oder negativ zu etwa 1—2 Volt oder mehr heraus, so kann man mit Sicherheit ein deutlich unipolares Leitungsvermögen des Gases erwarten, und zwar ist das Zeichen der am leichtesten entladenen Electricität dem der spontan erregten entgegengesetzt.

In unserer letzten, den in Rede stehenden Gegenstand betreffenden Publication[1]) hatten wir auf die Möglichkeit hingewiesen, die von Goldstein und Hittorf beobachteten polaren Unterschiede beim Durchgang der Electricität durch verdünnte Gase bei Anwendung glühender Electroden mit der von uns beobachteten Electricitätserregung in Verbindung zu bringen. Hittorf[2]) und Goldstein[3]) hatten bekanntlich gefunden, dass bei Verwendung eines glühenden Kohlenfadens als Electrode ein electrischer Strom durch ein Vacuum bei weit geringeren Potentialdifferenzen hindurchgeht, wenn der Faden als Kathode dient, als im entgegengesetzten Falle. Nach unseren Beobachtungen[4]) erregt ein weissglühender Kohlenfaden das umgebende Gas, wenn es H ist, stark negativ; auch in anderen Gasen ist die Electrisirung, wenn auch schwächer, negativ und nähert sich mehr und mehr der im H beobachteten Intensität, wenn der Faden einige Zeit geglüht hat, vermuthlich infolge der Abgabe von Kohlenwasserstoffen aus dem Inneren desselben.

Goldstein ordnete seinen Versuch in der Weise an, dass er eine electrische Glühlampe, in welcher eine dem Kohlenfaden gegenüberstehende Electrode eingeführt war, in den Stromkreis eines Inductionsapparates parallel mit einer

1) J. Elster u. H. Geitel, l. c. p. 328.
2) Hittorf, l. c. p. 136.
3) Goldstein, Wied. Ann. 24. p. 83. 1885.
4) J. Elster u. H. Geitel, l. c. p. 319.

durch ein Mikrometer veränderlichen Funkenstrecke in freier Luft einschaltete. Durch die üblichen Vorsichtsmaassregeln wurde der Schliessungsstrom eliminirt. Glühte der Kohlenfaden nicht, so zog bei einem gewissen Abstande der Mikrometerkugeln der Strom den Weg durch diese vor und veranlasste eine lebhafte Funkenfolge zwischen denselben, während die Glühlampe keine Anzeichen vom Durchgange der Electricität aufwies. Liess man nun den Kohlenfaden als Kathode weiss glühen, so verschwand die Funkenstrecke im Mikrometer, und der Strom ging durch das Vacuum der Lampe. War der Faden Anode, so trat beim Erglühen derselben keine Aenderung des Funkenstromes auf; der Widerstand des Vacuums erfuhr keine Verminderung.

Wir haben diesen Versuch an Glühlampen verschiedener Form mit Kohlenfäden bis 8 Volt Spannung wiederholt und Goldstein's Ergebniss bestätigt gefunden. Nur ist es wesentliche Bedingung, bei Verwendung so kleiner Kohlenfäden den Strom des Inductoriums entsprechend abzuschwächen, bei grosser Intensität desselben verwischt sich der polare Unterschied mehr und mehr und tritt gegen den Einfluss zufälliger ungleichartiger Beschaffenheit der Electroden, welche den Durchgang des Stromes in der einen oder anderen Richtung schon an sich begünstigen, in den Hintergrund. Allemal, wenn der Versuch gelang, zeigte das verdünnte Gas in der Lampe positiv unipolares Leitungsvermögen.

War unsere Auffassung dieses Vorganges die richtige, so musste sich bei Verwendung eines glühenden Platindrahtes in O oder Luft der Sinn der Erscheinung umkehren.

Bei Apparaten folgender Form tritt diese Umkehrung mit Sicherheit auf.

Fig. 4 stellt einen kreuzförmigen Recipienten dar. In die seitlich angesetzten Röhren KK' sind nach Art der Kohlenfäden der Glühlampen zwei spiralförmig gewundene Platindrähte AB und A_1B_1 von 0,2 mm Dicke eingeschmolzen, die bis auf die freien Spiralen mit Glas umhüllt sind, sie münden in die Oesen CD und C_1D_1. Durch CD, resp. C_1D_1 wird der zum Glühen erforderliche Strom eingeleitet. Die Platte P dient dazu, das electrische Verhalten des eingeschlossenen Gases bei glühendem Drahte AB oder A_1B_1

mittelst des Electrometers zu prüfen; sie ist für den eigentlichen Versuch unwesentlich und kann fortgelassen werden. Der Apparat wird an der Pumpe mit Luft oder O gefüllt und evacuirt, während von Zeit zu Zeit der Strom des Ruhmkorff von AB nach $A_1 B_1$ hindurchgeleitet wird. Parallel mit demselben ist, wie in Goldstein's Versuch, ein Funkenmikrometer in den Schliessungskreis des Inductoriums eingeschaltet. Bei fortgesetztem Evacuiren nimmt, wie bekannt, der Widerstand der Gasstrecke $AB A_1 B_1$ zuerst ab, dann wieder zu, während zugleich das grüne Kathodenlicht sich entwickelt. Man setzt das Evacuiren so lange fort, bis im Funkenmikrometer ein bequem einstellbarer Abstand der Polspitzen erreicht ist. Lässt man nun mittelst einer (zweckmässig isolirten) Batterie von zwei Zinkkohlenelementen AB oder $A_1 B_1$ glühen, so beobachtet man jetzt die Umkehrung des von Goldstein beschriebenen Phänomens, ein Glühen der Kathode ist jetzt ohne Wirkung, während das der Anode ein Verschwinden des Funkenstromes im Mikrometer und das Auftreten des Entladungslichtes zwischen AB und $A_1 B_1$ verursacht. Bedingung ist auch hier eine der Grösse der glühenden Oberfläche angepasste Intensität des Inductionsstromes.

Bei grösserem Abstande der Electroden tritt die Erscheinung nicht in gleicher Deutlichkeit zu Tage. Obgleich bei dem Versuche nur eine Electrode zum Glühen gebracht wird, ist es doch zweckmässig, wie in Fig. 4 die Electroden so einzurichten, dass die eine wie die andere verwendet werden kann, man vermeidet dadurch die Ausbildung von Ungleichartigkeiten in der Oberflächenbeschaffenheit derselben, durch welche schon an sich polare Unterschiede (Ventilwirkungen) hervorgerufen werden können.

Wie oben bemerkt, kann man den Recipienten mit verdünnter Luft oder O füllen, doch dürfte das erstere vorzuziehen sein. Reiner O wird nämlich von dem glühenden Draht bald verzehrt, sodass der Widerstand der Gasstrecke continuirlich zunimmt und in kurzer Zeit so gross wird, dass die sichtbare Entladung in der Röhre überhaupt verschwindet.

Stellt man sich zwei Apparate der Form Fig. 4 her,

deren einer verdünnte Luft, deren anderer Wasserstoff und an Stelle von *AB* und *A'B'* Kohlenfäden enthält, so lässt sich an diesen der Goldstein'sche Versuch und seine Umkehrung leicht zeigen.

§ 5. Auch die Veränderungen in dem Leitungsvermögen der erhitzten Gase im magnetischen Felde sind mittelst des Electroskopes zum Theil bequem nachzuweisen. Wir hatten gefunden, dass die positive Erregung der Luft und des O im magnetischen Felde zunimmt, die negative des H im allgemeinen abnimmt. Dabei trat in letzterem Gase eine Einwirkung des Magnets auf die vom glühenden Drahte sich abzweigenden Partialströme hervor. Nahm man nämlich an, dass diese nach Art der Lichthülle eines electrischen Funkens eine electrodynamische Ablenkung erfahren, so liess sich das Gesetz so aussprechen: Eine dem convexen Theile der abgelenkten Strombahn gegenüber gestellte Electrode ist negativ gegen eine dem concaven zugewandte. Diese Erscheinung betrachteten wir als dem Hall'schen Phänomen analog.

Die Verstärkung der positiven Erregung in O oder Luft durch magnetische Kräfte ist, da schon unter normalen Verhältnissen positive Electricität von der Electrodenplatte *E* durch den glühenden Draht nicht abgeleitet wird, begreiflicher Weise electroskopisch nicht nachweisbar. Dagegen ist das Verhalten des Wasserstoffs ein sehr charakteristisches.

Zu den hierher gehörigen Versuchen benutzten wir den Recipienten Fig. 5, in welchem bei *AB* in der bekannten Weise ein gerader Kohlenfaden angebracht war; der Apparat enthielt verdünntes H. Derselbe wurde zwischen den Polen eines Hufeisenelectromagnets mittlerer Grösse[1]) so befestigt, dass der Kohlenfaden *AB* in der Aequatorialebene lag. Stellte man sich *AB* in der Aequatorialebene als beweglich vor, so konnte man aus dem Ampère'schen Gesetze bei bestimmter Stromesrichtung zwischen *A* und *B*, sowie bei bekannter Polarität des Magnets eine zu erwartende Ab-

1) J. Elster u. H. Geitel, Wien. Ber. l. c. p. 1236 u. 1239.

lenkung des Fadens nach oben oder unten, d. h. der Platte *P* zu- oder abgewandt erschliessen, an welcher der oben angegebenen Vorstellung gemäss etwaige von *AB* sich abzweigende Stromfäden im Gase theilnehmen mussten.

Wir beobachteten nun folgendes:

War der Magnet nicht erregt und *P* mit positiver Electricität geladen, so trat, wie bei Apparat Fig. 3 ein Zusammenfallen der Blättchen des Electroskops ein, sobald *AB* glühend gemacht wurde. Erregte man den Magnetismus, so ging die Entladung langsamer vor sich, sodass, wenn *P* dauernd mit dem positiven Pol der Säule oder Wasserbatterie verbunden blieb, in jedem Falle noch eine messbare Divergenz bestand. Die Grösse derselben war aber wesentlich verschieden, je nachdem eine Ablenkung der Stromfäden nach oben oder nach unten zu erwarten stand. Im ersteren Falle war die Divergenz nur klein, im anderen dagegen war sie meist so gross, dass das Electroskop bei Verwendung einer Säule von 212 Volts Spannung zu ihrer Messung nicht ausreichte, die Blättchen desselben entluden sich durch Anschlagen an die Metallwände. Diesen Selbstentladungen entspricht eine Spannung von ca. 200 Volts.

Auch Platindrähte in H und in verdünnter, mit Fettdämpfen gemischter Luft zeigen dieselbe Erscheinung. Sie ermöglichen, wie beiläufig bemerkt sein möge, eine instructive Abänderung des Versuchs in der Art, dass man den glühenden Draht in der Mitte des Recipienten ausspannt und demselben oben und unten je eine Electrodenplatte *P* gegenüberstellt. Bei Stromwechsel in dem Electromagnet oder im glühenden Drahte vertauschen die Platten ihre Rolle.

Eine Messungsreihe für Kohlenfäden und Platindrähte ist in der folgenden Tabelle angegeben:

Tabelle.

A. Der glühende Körper ist eine Platinspirale von 0,2 mm Drahtstärke (Fig. 2). Die Platte *P* steht dauernd mit dem positiven Pole einer Zamboni'schen Säule von ca. 180 Volts Spannung in Verbindung. Füllung des Apparates:

Luft und Fettdämpfe. Druck $p=0{,}012$ mm. Datum: 19. Januar 1889.

	Divergenz	Spannung in Volts
1)		
Ohne Magnet	6,0	84
Magnet ⌗ [1])	5,5	75
Magnet ×	9,2	128
2)		
Ohne Magnet	6,2	88
Magnet ⌗	6,2	88
Magnet ×	12,2	159
3)		
Ohne Magnet	6,2	88
Magnet ⌗	9,5	131
Magnet ×	12,2	159

B. Der glühende Körper ist ein weissglühender gerader Kohlenfaden (Fig. 5) von 6 Volts Klemmenspannung. Die Platte *P* steht dauernd mit dem positiven Pol der Zink-Platin-Wasserbatterie von 212 Volts Spannung in Verbindung. Füllung des Apparates: H; $p=0{,}009$ mm. Datum: 20. April 1889.

	Divergenz	Spannung in Volts
4)		
Ohne Magnet	6,0	84
Magnet ⌗	9,0	126
Magnet ×	Maximum [2])	212
5)		
Ohne Magnet	5,9	82
Magnet ⌗	10.0	136
Magnet ×	Maximum	212
6)		
Ohne Magnet	6,9	101
Magnet ⌗	13,5	168
Magnet ×	Maximum	212

Es stellte sich demnach heraus, dass bei Ablenkung der Stromfäden nach unten *P* sich in einem fast isolirenden Mittel befindet, während bei entgegengesetzter Richtung derselben das Gas eine beträchtliche Leitungsfähigkeit bewahrt.

---

1) Bei Magnet ⌗ würde der biegsam gedachte Draht, resp. Kohlenfaden sich der Electrodenplatte *P* zu-, bei Magnet × von ihr abwenden.

2) Die Aluminiumblättchen schlagen an die Wandungen des Electroskops an.

Dabei beobachteten wir häufig, dass die Divergenz in regelmässiger Periode auf und ab schwankte, und zwar wechselte die Länge der Periode von mehreren Secunden bis zu Bruchtheilen einer solchen, es schien uns, als ob die Schwingungsdauer mit der Länge der Recipienten zusammenhinge.

Es ist zum Gelingen dieser Versuche erforderlich, dass die verwendeten Drähte oder Kohlenfäden gerade oder Spiralen mit geraden Axen sind, bei gekrümmten laufen die Partialströme nicht dem Bogen parallel, sondern bewegen sich in der Richtung der Sehne, solche Drähte können sich demnach nicht symmetrisch in der Richtung nach oben und unten verhalten.

§ 6. Die im Vorstehenden gegebene Beschreibung der Versuche ist frei von jeder Muthmassung über die Natur der in den erhitzten Gasen sich vollziehenden Zustandsänderungen. Wir haben an anderem Orte[1]) bemerkt, dass uns dieselben eine Stütze der von A. Schuster vertretenen Theorie der Electricitätsleitung in Gasen darzubieten scheinen, nach welcher jede Electricitätsbewegung in einem Gase an eine wenigstens theilweise Dissociation der Gasmolecüle gebunden ist. Unserer Ansicht nach tritt eine solche Dissociation an der Oberfläche und in der Nähe des glühenden Körpers ein. Das denselben umgebende Medium kann aufgefasst werden als ein Isolator, der von einer Anzahl electrischer, leitender, beweglicher Theilchen durchsetzt ist, die unausgesetzt von der Umgebung des glühenden Körpers ausgehen; dasselbe nähert sich mit steigender Temperatur einem Zustande, der dem der gewöhnlichen Electrolyte zu vergleichen ist, nur mit dem Unterschiede, dass Ionen von gewissem Vorzeichen der Ladung (in O positiv geladene, in H negativ geladene) der Zahl nach überwiegen.

Aus dieser Auffassung erklärt sich die Eigenschaft des Sauerstoffs, negative Electricität, die des Wasserstoffs, positive Electricität bei Gegenwart eines glühenden Körpers vorwiegend zu entladen.

---

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. l. c. p. 325.

Es ist verständlich, dass bei kleiner Oberfläche des glühenden Körpers die Anzahl freier Ionen sich zur Convection grosser Electricitätsmengen als unzureichend erweisen kann, daher die Nothwendigkeit, bei dem Goldstein'schen Versuche die Stromintensität des Ruhmkorff in gewissen, von der Grösse der glühenden Oberfläche abhängigen Grenzen zu halten.

Auch das Verhalten des Wasserstoffs im magnetischen Felde erscheint von diesem Standpunkte aus nicht auffallend.[1]) Die am glühenden Kohlenfaden sich abzweigenden und das Gas durchsetzenden Partialströme erfahren, wie schon das Verhalten der leuchtenden Entladung im Vacuum vermuthen lässt, eine electrodynamische Einwirkung ähnlich wie vom Strom durchflossene biegsame Drähte. Während bei diesen aber ein Gleichgewicht zwischen den electrodynamischen und elastischen Kräften eintritt, ist hier ein analoger Zustand nicht möglich.

Die electrodynamischen Impulse, welche der Magnet auf die den Strom vermittelnden Gasmolecüle ausübt, finden keine Gegenkraft, infolge dessen müssen die Molecüle diesem Antriebe folgen und sich in der Richtung der electrischen Kraftlinien senkrecht zur Stromesrichtung, und zwar nach der convexen Seite der Stromlinien hin bewegen. Sind diese gegen die Platte P hin convex, so muss diese von einem Schwarm negativ geladener Gastheilchen getroffen werden, sind sie gegen dieselbe concav, so werden die letzteren nach dem unteren Theile des Recipienten getrieben. Wird also P durch eine Säule von aussen positiv geladen, so nimmt bei ersterer Stellung die Spannung ab, bei der zweiten erreicht sie das Maximum. Dass im ersteren Falle die Entladung der Platte nicht so vollkommen erfolgt, als wenn der Magnet überhaupt nicht in Thätigkeit ist, dürfte dadurch zu erklären sein, dass ja auch die Oberfläche der Electrode P, sobald Electricität durch dieselbe aus- oder eintritt, eine Niveaufläche darstellt. Daher werden im Moment der Erregung des Magnets die die Stromleitung vermittelnden Gas-

1) Vgl. unsere Arbeit in den Wien. Ber. l. c. p. 1261.

theilchen einen Antrieb erfahren, der sie seitlich von der Platte abzudrängen sucht.

Mit den im Vorigen beschriebenen Apparaten[1]) lassen sich demnach folgende Thatsachen nachweisen:

1) Ein in verdünntem Sauerstoff oder in verdünnter Luft glühender Platindraht entladet negative Electricität leichter als positive.

2) Ein in verdünntem Wasserstoff glühender Platindraht oder Kohlenfaden entladet positive Electricität leichter als negative.

3) Ein über Luft (oder Sauerstoff) dargestelltes Vacuum wird vom Strom eines Inductoriums beim Glühen der aus Platindraht gebildeten Lichthülle leichter durchflossen als bei glühender Kathode.

4) Im Wasserstoff kehrt sich die Erscheinung um, am sichersten bei Anwendung von Kohlenfäden.

5) Im magnetischen Felde nimmt die unter Nr. 2 angegebene Leitungsfähigkeit des verdünnten Wasserstoffs für positive Electricität ab.

6) Im magnetischen Felde und in verdünntem Wasserstoff wird eine dem glühenden (geraden) Drahte oder Kohlenfaden gegenüberstehende positiv geladene Electrode leichter entladen, wenn der (biegsam gedachte) glühende Draht oder Faden dem Ampère'schen Gesetz nach sich derselben zuwenden würde, als bei umgekehrter Stromesrichtung.

Von diesen Erscheinungen sind die unter Nr. 2 und 4 angeführten aus den Arbeiten Hittorf's und Goldstein's bekannt.

Wolfenbüttel, im Juni 1889.

---

1) Dieselben wurden nach unseren Angaben theils von Geissler's Nachfolger in Bonn, theils vom Glastechniker Müller-Unkel in Braunschweig angefertigt.

III. *Notiz über die Zerstreuung der negativen Electricität durch das Sonnen- und Tageslicht; von J. Elster und H. Geitel.*

Im Hinblick auf die von Arrhenius[1]) aufgestellte Theorie der atmosphärischen Electricität haben wir kürzlich eine Reihe von Versuchen angestellt, durch welche ermittelt werden sollte, ob auch dem Sonnen- oder Tageslichte die Eigenschaft zukommt, negativ electrisirten Körpern ihre Ladung allmählich zu entziehen. Nur M. Hoor[2]) hat bislang eine derartige Einwirkung constatirt, während alle übrigen Beobachter unseres Wissens eine solche mit Sicherheit nicht haben auffinden können. Es hat uns daher sehr überrascht, dass nicht nur das Sonnenlicht, sondern selbst das zerstreute Tageslicht unter geeigneten Versuchsbedingungen einen negativ electrischen Körper in kurzer Zeit entladet.

Stellt man nämlich eine Zinkschale von 20 cm Durchmesser isolirt im Freien so auf, dass dieselbe dem Einflusse der atmosphärischen Electricität entzogen ist, und verbindet dieselbe leitend mit einem Quadrantelectrometer, resp. Exner'schen Electroskope, und sorgt durch eine geeignete Vorrichtung dafür, dass die Schale beliebig ganz im Dunkeln oder im Lichte befindlich gehalten werden kann, so lassen sich leicht folgende Thatsachen constatiren, die allerdings an sich bereits aus den Versuchen bei künstlich ultravioletter Belichtung bekannt sind: Die trocken mit Smirgel abgeriebene Schale verliert bei Belichtung mit Sonnenlicht eine negative Ladung von ca. 300 Volts in 60 Sec. vollständig; eine gleich hohe positive Ladung wird gehalten. Die Zerstreuung von $-E$ hört auf, sobald die Schale sich im vollkommen dunkeln Raume befindet; sie wird bedeutend geschwächt, wenn die Sonnenstrahlen zuvor durch eine Glasplatte hindurchgingen. Dagegen tritt ein sehr lebhaftes Zusammenfallen der Blättchen des Electroskopes auch ein, wenn die Schale nur vom Lichte des blauen Himmels getroffen wird.

1) Arrhenius, Meteorol. Ztschr. 5. p. 297. 1888.
2) M. Hoor, Rep. der Phys. 25. p. 105. 1889.

Wird die Schale mit heissem oder kaltem Wasser gefüllt, so erlischt die Wirkung vollständig; ebenso wirkt ein feuchtes, über dieselbe gespanntes Tuch.

Durch Belichtung nimmt die frisch abgesmirgelte Platte eine spontane Ladung von + 2,5 Volts an, die durch Anblasen noch gesteigert werden kann.

Bedeutend einfacher gestalten sich diese Versuche, wenn die zu belichtenden Metalle in Drahtform direct an dem Knopfe des Exner'schen Electroskopes befestigt werden. Wendet man frisch geputzte Drähte an, Aluminium, Magnesium oder Zink, so ist eine dauernde negative Electrisirung des Electroskops im Sonnenlichte (im Freien) überhaupt nicht möglich. Dasselbe wird in weniger als fünf Secunden vollständig entladen. Dabei wirken Drähte von Magnesium und Aluminium energischer als Zinkdrähte. Bei Verwendung der ersteren findet selbst unter der Einwirkung des zerstreuten, abendlichen Tageslichtes ein merkliches Zusammenfallen der Blättchen statt.

Interessant ist auch, dass frisch abgesmirgelte Drähte der genannten Metalle gerade so wirken, als sei ein glimmender Körper an dem betreffenden Electroskope befestigt. Begibt man sich mit einem derartig hergerichteten Electroskope auf freies Feld, so divergiren die Blättchen bei Verwendung frisch geputzter Drähte mit positiver Electricität, herrührend von der Influenz der Luftelectricität.

In allen den genannten Fällen ist irgend eine abnorme Zerstreuung positiver Electricität nicht zu constatiren.

Die Versuche wurden angestellt von Mitte Mai bis Mitte Juni dieses Jahres.

Wolfenbüttel, im Juni 1889.

V. *Die Dielectricitätsconstante des Wassers; von E. Cohn.*

(Aus den Sitzungsber. der Berl. Acad. vom 16. Mai 1889, mit einem Zusatze; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Für die Dielectricitätsconstanten (D.-C.) einer Anzahl von Flüssigkeiten haben sich aus neueren Untersuchungen[1]) Werthe ergeben, welche aus dem Grössengebiet, — etwa 1 bis 5 — dem alle früher nach zuverlässigen Methoden bestimmten D.-C. angehören, in auffälliger Weise heraustreten. Zu ihnen gehört an erster Stelle die D.-C. des Wassers; sie wurde von Arons und mir zu 76, von Tereschin zu 84 bestimmt. Diese Zahlen sind mittelst einer Methode gewonnen, welche die electrischen Kräfte zwischen geladenen Leitern, die sich in der fraglichen Flüssigkeit befinden, vergleicht mit den Kräften, die sie unter gleichen Umständen in Luft aufeinander ausüben würden. Nach den Ergebnissen der mannichfach variirten Versuche wird nicht bezweifelt werden können, dass hier eine charakteristische Constante der Flüssigkeit bestimmt wurde. Es konnte aber gegenüber dem befremdend hohen Zahlenwerth die Frage aufgeworfen werden, ob dieselbe identisch sei mit der D.-C., wie sie aus Capacitätsmessungen definirt wird, oder ob etwa in der gemessenen Grösse der Einfluss einer anderen, bisher nicht genügend bekannten Eigenschaft des Körpers sich geltend mache. — Ich wünschte deshalb, die Constante auch gemäss ihrer ursprünglichen — Faraday'schen — Definition zu messen.

Bedingung für die Lösbarkeit der Aufgabe. — Relaxationszeit. — Resultat.

Für einen Leiter der Electricität, wie ihn auch das reinste Wasser thatsächlich darstellt, ist die einfache Methode, nach der man für gute Isolatoren die D.-C. aus Condensator-Ladungen bestimmt, nicht anwendbar. Wohl aber kann man dieselbe aus der Verfolgung des Ladungsverlaufs ableiten. Derselbe lässt sich nämlich durch Capacität und Widerstand des „Wassercondensators" darstellen, sobald man

---

1) Cohn u. Arons, Wied. Ann. **33.** p. 13. 1888. Tereschin, Wied. Ann. **36.** p. 792. 1889.

nur annimmt, dass auch für einen Leiter der Electricität eine bestimmte D.-C. existirt, und dass sich Ladung („Verschiebung“) und Leitung in der von Maxwell angenommenen einfachsten Weise superponiren. Dass diese Annahme berechtigt ist, wurde für einige Flüssigkeiten von sehr schwachem, aber doch messbarem Leitungsvermögen experimentell erwiesen.[1]) — Damit diese Methode einer gegebenen Substanz gegenüber anwendbar sei, darf eine für die Substanz charakteristische Zeitgrösse, die man entsprechend ihrer Bedeutung als „electrische Relaxationszeit“ bezeichnen kann[2]), zum mindesten nicht wesentlich kleiner sein, als der kleinste Zeittheil des Ladungsvorganges, den man noch zu messen im Stande ist.

Der Werth der Relaxationszeit für eine gegebene Substanz ist:

(1) $$T = \frac{\mu}{4\pi\lambda} = cr,$$

wenn μ ihre D.-C., λ ihr Leitungsvermögen, r und c den Widerstand, resp. die Condensatorcapacität zwischen zwei beliebigen Aequipotentialflächen für diese Substanz als Zwischenmedium bezeichnen. Die erste Form der Gleichung zeigt, dass T thatsächlich eine Constante des Materials — unabhängig von Form und gegenseitiger Lage der Electrodenflächen — ist.

Der zu verificirende Werth für die D.-C. des Wassers und die Angaben über das niedrigste erreichbare Leitungsvermögen liessen zum voraus erkennen, dass für Wasser nur ein rohes Resultat von der ins Auge gefassten Methode zu erwarten war. Vgl. p. 47. Auch ein solches erschien aus dem angeführten Grunde nicht ohne Werth.

Die Messungen des Ladungsverlaufs, über die im Folgenden berichtet wird, *sind in völliger Uebereinstimmung mit dem Resultat der früheren Methode.* Sie lassen sich am besten darstellen unter der Annahme einer D.-C., die nahe gleich 80 ist; — sie schliessen, — wenn man den weitesten Spielraum lassen will, — unzweideutig jeden Werth unter 50 aus.

---

1) Cohn u. Arons, Wied. Ann. **28.** p. 454. 1886.

2) Vgl. Wied. Ann. **33.** p. 24 f. 1888 und den „Zusatz“ unten p. 52.

— Den zuverlässigsten Werth wird man nicht von dieser, sondern von der Methode der Kraftmessung zu erwarten haben.

Versuchsanordnung und Apparate.

In nebenstehender Fig. 1 ist schematisch ein Stromkreis dargestellt, der aus einer galvanischen Batterie E, einem Widerstand w und der Wasserzelle cr gebildet ist; neben die letztere ist das Quadrantelectrometer γ geschaltet. — (E soll gleichzeitig den Werth der electromotorischen Kraft, w und r sollen die Werthe der Widerstände, c und γ der Capacitäten bedeuten.) Der eine Pol von E, und mit ihm die eine Electrode von cr und das eine Quadrantenpaar von γ sind dauernd zur Erde abgeleitet; mit dem abgeleiteten Punkt ist zunächst auch die zweite Electrode nebst dem zweiten Quadrantenpaar durch einen Kurzschluss verbunden. Letzterer enthält bei u_1 einen Contacthebel. Durch das fallende Pendel eines Helmholtz'schen Pendelunterbrechers wird derselbe aufgeschlagen, und die Ladung des Electrometers beginnt. Sie wird nach wenigen Milliontel Secunden dadurch beendet, dass das Pendel einen zweiten Contacthebel, der sich bei u_2 befindet, zurückwirft. Der Ausschlag der Electrometernadel misst das Potential ω, zu welchem in der Zwischenzeit Electrometer und Wassercondensator geladen wurden.

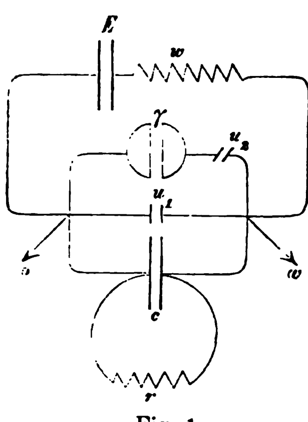


Fig. 1.

Diese Versuchsanordnung ist derjenigen ähnlich, die in dem bereits erwähnten Aufsatz[1]) beschrieben ist; auf letzteren kann bezüglich aller Einzelheiten, insbesondere auch einiger nothwendigen Vorsichtsmaassregeln verwiesen werden. Nur ist im vorliegenden Fall die Flüssigkeit neben — statt hinter — das Electrometer geschaltet; dies war nothwendig, damit nicht vor Beginn der Ladung die

1) Wied. Ann. 28. p. 454. 1886.

Wasserzelle von einem constanten Strom durchsetzt und polarisirt würde.[1])

Im übrigen werden folgende Angaben genügen: der Widerstand *w* bestand aus einer dünnen Graphitschicht auf Glas, damit die Selbstinduction des Stromkreises ohne Einfluss sei, und die in Betracht kommenden Capacitäten ausschliesslich der Wasserzelle und dem Electrometer angehörten. Sein Werth betrug rund 9000 S.-E. — *E* bestand aus 4—7 Leclanché-Elementen. — Die Wasserzelle war gebildet von zwei platinirten Platinblechen von 18 qcm Fläche, die sich in einem ziemlich weiten Glasgefässe gegenüberstanden. Der mittlere Abstand betrug in den drei ersten Versuchsreihen ungefähr $^3/_4$ mm, vor der letzten Reihe wurden die Platten einander soweit genähert, dass der Widerstand bei der gleichen Flüssigkeit auf rund $^2/_5$ seines vorigen Werthes sank (und folglich die Capacität auf $^5/_2$ stieg). Dieses Widerstandsgefäss — sowie mehrere andere, welche zur Aichung des ersten dienten — verdanke ich der Freundlichkeit von Hrn. Prof. F. Kohlrausch; es war für mich sehr werthvoll, dass das Glas dieses Gefässes von destillirtem Wasser auch bei längerem Stehen nicht wahrnehmbar angegriffen wurde. So war es möglich, das durch sorgsamste Destillation gewonnene reine Wasser während der ganzen Versuchsdauer bei dem geforderten sehr geringen Leitungsvermögen zu erhalten. Dasselbe betrug in den verschiedenen Versuchsreihen 1,4 bis $1{,}7 \,.\, 10^{-10}$, bezogen auf Quecksilber. — Die Zeiten endlich, welche zwischen dem Aufschlagen der beiden Contacte verfliessen, werden am getheilten Kopf einer Mikrometerschraube abgelesen, welche den einen Contact zu verschieben gestattet. Der Zeitwerth eines Theiles ist nach früheren Untersuchungen[2]):

$$x = 1{,}17 \,.\, 10^{-6} \text{ Sec.}$$

Diese Grösse gibt zugleich nach allen an dem Instrument gemachten Erfahrungen ungefähr die Grenze an, bis zu welcher infolge unregelmässigen Abschlagens der Contactstifte die Zeitmessungen unsicher sein mögen.

1) Bezüglich der Polarisation, die der Ladungsstrom selbst hervorbringt, siehe unten den Abschnitt „Polarisation der Electroden".

2) Wied. Ann. 28. p. 470.

Berechnung der Beobachtungen. Controlversuche.

Die Ladungszeit, in der sich das Potential ω herstellt, sei t. Alle Grössen mögen in absolutem, electrostatischem Maass (cm, g, sec) ausgedrückt sein. Man leitet dann leicht ab:

$$\omega = E\frac{r}{r+w}\left(1 - e^{-\frac{t}{(c+\gamma)\frac{wr}{w+r}}}\right). \tag{2}$$

Bezeichnet Ω den Endwerth von ω, ferner τ die Ladungszeit, in Mikrometertheilen gemessen, sodass man also hat:

$$E\frac{r}{r+w} = \Omega, \quad t = x\tau, \tag{3}$$

und setzt man noch:

$$x \log \text{vulg } e = a, \tag{4}$$

so kommt:

$$\frac{wr}{w+r}(c+\gamma) = aq, \tag{5}$$ wo:

$$q = \frac{\tau}{\log \text{vulg} \frac{\Omega}{\Omega - \omega}}. \tag{6}$$

Jede Versuchsreihe besteht in der Aufsuchung einer Anzahl zusammengehöriger Werthe von ω und τ, die man nacheinander durch Verstellen der Mikrometerschraube erhält; aus ihnen und dem constanten Ω soll sich q als Constante ergeben. Sind dann noch die Widerstände w und r gemessen, so berechnet sich aus (5): $c+\gamma$. Eine zweite Reihe, bei welcher die Zelle entfernt, also $c = 0$, $r = \infty$ ist, liefert in gleicher Weise γ; dasselbe ergab sich als eine gegen c kleine Grösse, — 5, resp. 2 Proc. der letzteren in den verschiedenen Versuchsreihen. — So erhält man c. Daraus lässt sich nun die D.-C. auf zwei Wegen finden. Erstens kann man die Zelle mit einer Flüssigkeit von bekannter D.-C. μ_x füllen und den Versuch — mit einem geeigneten grösseren w — wiederholen; ergibt sich jetzt die Capacität c_x, so ist:

$$\frac{\mu}{\mu_x} = \frac{c}{c_x}. \tag{7}$$

Zweitens aber erhält man μ aus c mit Hülfe der Gleichung (1):

$$\mu = 4\pi\lambda . cr. \tag{8}$$

Es ist dann ausser der Relaxationszeit cr, welche das Ergebniss der Pendelbeobachtungen bildet, noch das specifische Leitungsvermögen des Wassers zu bestimmen; — d. h. neben dem Widerstand r, den das destillirte Wasser im Gefäss besitzt, noch der Widerstand einer Flüssigkeit von bekanntem Leitungsvermögen im gleichen Gefäss.

Ich habe beide Wege eingeschlagen: der Widerstandswerth der Zelle wurde bestimmt durch Vermittelung zweier anderer Gefässe von jedesmal steigendem Widerstandswerth, deren letztes mit einer Kochsalzlösung geaicht wurde. Als die Flüssigkeit x der Gleichung (7) diente Xylol, dessen D.-C. nach verschiedenen Methoden zu 2,36 bis 2,37 sicher bestimmt ist.[1]) Auf diese Weise ergibt sich eine Controle, die zweckmässig so geführt wird, dass man aus (7) und (8) die Grösse μ_x berechnet:

$$\mu_x = 4\pi\lambda \,.\, r \,.\, c_x$$

und das Resultat mit dem bereits bekannten Werth vergleicht. Es fand sich so: $\mu = 2{,}40$ in genügender Uebereinstimmung. Dies beweist, dass die Ladungszeit thatsächlich nur durch die Capacität $(c + \gamma)$ bestimmt wird, — dass weder die Selbstinduction, noch eine fremde Capacität im Stromkreise sich geltend macht. — Ein weiterer Beweis hierfür liegt in der Uebereinstimmung der Beobachtungen, die verschiedenen Capacitäten des Wassercondensators entsprechen (s. unten).

Die einzige und freilich grosse Unsicherheit der Methode wird durch die Beobachtung von τ herbeigeführt. Die Relaxationszeit für Wasser vom Leitungsvermögen 1,4 bis $1{,}7 \,.\, 10^{-10}$ (gegen Quecksilber) berechnet sich mit $\mu = 80$ zu 3,9 Milliontel Secunden. Daraus folgt, dass das Zeitintervall, welches für die Messungen zur Verfügung steht, — dasjenige nämlich, in welchem ω noch messbar von seinem Endwerth Ω verschieden ist, — ebenfalls nur wenige Milliontel Secunden beträgt. Diesen Grössen gegenüber ist die Unsicherheit der Zeitmessung eine sehr beträchtliche. — Es sind daher, um ein Urtheil über den Werth der Versuchsergebnisse zu ermöglichen, in der folgenden Tabelle nicht die D.-C. μ aus

---

1) Wied. Ann. **38**. p. 30.

den Beobachtungsdaten entwickelt, sondern umgekehrt unter der Annahme $\mu = 80$ aus (5) die Constanten q, und aus diesen mittelst der beobachteten ω und Ω nach (6) die Mikrometertheile τ berechnet. Subtrahirt man dieselben vom Nullpunkte der Scala, so erhält man die als „berechnet" bezeichneten Mikrometerablesungen u, denen die beobachteten gegenüber gestellt sind. Das specifische Leitungsvermögen des Wassers und der Widerstand desselben im Gefässe ist den einzelnen Veruchsreihen beigefügt; in Reihe 4 ist die Capacität 2,4 mal so gross, wie in den früheren.

Versuchsreihe	1.		2.		3.		4.	
λ/λ_{Hg}:	$1{,}6 . 10^{-10}$		$1{,}7 . 10^{-10}$		$1{,}4 . 10^{-10}$		$1{,}4 . 10^{-10}$	
r/S.-E.	2600		2500		3000		1300	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
u	305	305,3	306	304,9	305	304,5	309	309,0
	3	3,7	4	3,8	3	2,8	7	6,9
	1	0,5	2	2,7	1	1,1	5	5,5
	299	298,5	0	0,3	299	299,4	3	3,1
			298	298,2			1	0,3

Diese Darstellung enthält noch eine Willkürlichkeit: Der Nullpunkt der Scala, — welcher dem gleichzeitigen Aufschlagen beider Contacte entspricht, — kann nach der Natur der Sache nur eingegrenzt werden. Frei von jeder Willkür sind dagegen die Differenzen δu zwischen den aufeinander folgenden berechneten u. Indem man dieselben mit den beobachteten vergleicht, wird man die gemachte Annahme $\mu = 80$ nicht im Widerspruch mit den Thatsachen finden.

Um einen schnellen Ueberblick über die Ergebnisse einer anderen Annahme für μ zu gewinnen, hat man nur zu beachten, dass die δu, sofern man γ gegen c vernachlässigt, den μ einfach proportional sind. — Die genaue Ausrechnung ergibt, dass unter der Annahme: $\mu < 50$ alle berechneten δu kleiner als die beobachteten ausfallen würden.

Zur Beurtheilung der gewonnenen Zahlen mögen noch folgende Angaben dienen: Berechnet man μ aus den vier Reihen so, dass sich jedesmal das Gesammtintervall am Mikrometer (6, resp. 8 Scalentheile) mit den Beobachtungen übereinstimmend ergibt, so findet sich:

aus Reihe:	1.	2.	3.	4.
$\mu =$	71	95	94	74.

Rechnet man ebenso mit der Summe aller Intervalle, so ergibt sich: $\mu = 82$.

Handelt es sich nur darum, nachzuweisen, dass die D.-C. des Wassers diejenige der meisten bisher untersuchten Körper weit übersteigt, so ist vielleicht folgender rein qualitativer Versuch am überzeugendsten: Man ersetze im Widerstandsgefäss das Wasser durch Xylol; man schalte, da das letztere ein sehr vollkommener Isolator ist, neben dasselbe einen Graphitwiderstand, welcher dem Widerstand des Wassers im Gefässe an Grösse gleich ist. Die jetzige Anordnung unterscheidet sich dann von der früheren nur durch die proportional der D.-C. veränderte Capacität. Der Versuch ergibt nun Folgendes: bei einer bestimmten Stellung des Mikrometers ist der Electrometerausschlag gleich Null, — u_2 wird noch vor u_1 aufgeschlagen; — man schiebt die Schraube um einen Scalentheil vor: das Electrometer zeigt jetzt bereits denselben Ausschlag, den es bei beliebig grossen Ladungszeiten erhält.

Die Polarisation der Electroden.

Durch den Ladungsstrom, welcher die Potentialdifferenz ω zwischen den Electroden der Wasserzelle hervorbringt, werden dieselben polarisirt. Es soll im Folgenden gezeigt werden, dass dieser Umstand ohne Einfluss auf die Messungen ist. Von F. Kohlrausch[1]) ist bewiesen worden, dass die electromotorische Kraft der Polarisation von Platinelectroden in verdünnter Schwefelsäure, welche durch kleine Electricitätsmengen hervorgebracht wird, den letzteren proportional ist. Der Vorgang kann daher rechnerisch so behandelt werden, als wenn an den Grenzen von Flüssigkeit und Electrode je ein Condensator in den Stromkreis eingeschaltet wäre. Die

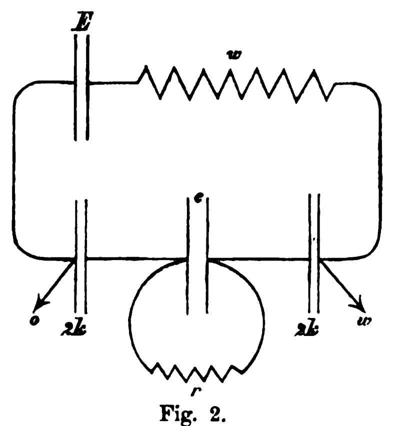


Fig. 2.

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148. p. 143. 1873.

Capacität dieses fictiven Doppelcondensators ergibt sich aus den Angaben von F. Kohlrausch zu 0,13 Mikrofarad für jedes Quadratmillimeter einer Electrode, (beide Electroden als gleich gross vorausgesetzt). Dies gilt für blanke Platinelectroden; für platinirte würde die Zahl viel grösser sein; gerade deshalb sind platinirte Electroden von F. Kohlrausch in die Widerstandsmessungen eingeführt worden. Es soll im Folgenden mit der obigen Zahl, die ein zu ungünstiges Resultat ergibt, gerechnet werden. Die Versuchsanordnung würde sich jetzt, (wenn man zur Vereinfachung der Rechnung das Electrometer unterdrückt), schematisch durch Fig. 2 darstellen, wo $2k$ die beiden neu eingeführten Condensatoren andeuten soll. Wenn, wie es den thatsächlichen Verhältnissen entspricht, k als sehr gross gegen c behandelt wird, so findet man für ω die Gleichung:

$$\omega = E\frac{r}{r+w}\left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right) + E\frac{w}{r+w}\left(1 - e^{-\frac{t}{T_2}}\right),$$

wo: $$T_1 = c\frac{wr}{w+r}, \qquad T_2 = k(w+r).$$

Der erste Summand ist der bisher für ω benutzte Werth (2). Bezüglich des zweiten ist zu bemerken, dass T_2 sich mit der angeführten Zahl von F. Kohlrausch zu rund 2 Secunden ergibt. (In Wahrheit ist es noch sehr viel grösser.) Daraus folgt, dass der zweite Summand von ω sich während der Dauer der untersuchten Ladungsvorgänge — t wenige Milliontel Secunden, — nicht zu einer messbaren Grösse erhebt.

Umgekehrt hat für Zeiten t, welche dem zweiten Glied einen messbaren Werth ertheilen, das erste bereits seinen constanten Endwerth erreicht. Man wird deshalb bei der Untersuchung der Polarisation durch kurz dauernde Ströme von der hier behandelten Ladung des „Wassercondensators“ eben so wenig gestört, wie das Umgekehrte der Fall ist.

Zusatz, die Relaxationszeit betreffend.

Die Einführung der Relaxationszeit scheint mir geeignet, die Darstellung electrischer Vorgänge zu vereinfachen.

Wenn man nach dem Vorgange von Heaviside und

Hertz[1]) aus den **Maxwell**'schen Differentialgleichungen, welche für das Innere eines homogenen und isotropen Körpers gelten, die Potentiale entfernt, so lassen sich dieselben in einer Form schreiben, welche nur noch mechanisch definirte Grössen — nämlich Energiegrössen, Zeiten und Längen — hingegen keine Grössen von in Wahrheit unbekannter Dimension, wie Electricitätsmengen, Dielectricitätsconstanten, Leitungsvermögen enthält. Seien:

E mit den Componenten XYZ und:
M „ „ „ LMN

zwei Vectoren von der Bedeutung, dass E^2 die electrische, M^2 die magnetische Energie für die Volumeneinheit darstellt, während T die Relaxationszeit und V eine von E und M unabhängige Geschwindigkeit bezeichnen. Die Coordinatenaxen mögen die bei **Maxwell** vorausgesetzte Anordnung (Rechtsschraubensystem) haben. Dann lauten die erwähnten Gleichungen:

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial L}{\partial t} = -V\left(\dfrac{\partial Z}{\partial y} - \dfrac{\partial Y}{\partial z}\right), \\ \dfrac{\partial M}{\partial t} = -V\left(\dfrac{\partial X}{\partial z} - \dfrac{\partial Z}{\partial x}\right), \\ \dfrac{\partial N}{\partial t} = -V\left(\dfrac{\partial Y}{\partial x} - \dfrac{\partial X}{\partial y}\right). \end{cases}$$

$$(2)\quad \begin{cases} \dfrac{X}{T} + \dfrac{\partial X}{\partial t} = V\left(\dfrac{\partial N}{\partial y} - \dfrac{\partial M}{\partial z}\right), \\ \dfrac{Y}{T} + \dfrac{\partial Y}{\partial t} = V\left(\dfrac{\partial L}{\partial z} - \dfrac{\partial N}{\partial x}\right), \\ \dfrac{Z}{T} + \dfrac{\partial Z}{\partial t} = V\left(\dfrac{\partial M}{\partial x} - \dfrac{\partial L}{\partial y}\right). \end{cases}$$

Man erhält T unabhängig von V aus der Beobachtung von Vorgängen, in welchen LMN sich als die Ableitungen einer Potentialfunction darstellen. Durch Auflösung der Gleichungen (2) erweist sich dann T als die constante Zeit, in welcher E auf $1/e$ seines anfänglichen Betrages herabsinkt. (Dieser Vorgang — das Erlöschen der electrischen Energie — hat deshalb den regelmässigen, nur durch die

1) **Heaviside**, Phil. Mag. (5) **27.** p. 29. 1889 (zuerst in Electrician 1885); **Hertz**, Wied. Ann. **23.** p. 100. 1884.

Grösse von T bedingten Verlauf, weil er von Selbstinduction nicht begleitet ist; denn der electrodynamisch wirksame Gesammtstrom ist proportional der linken Seite von (2), und folglich im vorliegenden Falle gleich Null). — Soweit Beobachtungen der angegebenen Art vorliegen, haben sie T thatsächlich als Constante ergeben.

Das Gleiche dürfen wir von V nicht behaupten, sobald wir das Recht in Anspruch nehmen, unsere Gleichungen auch auf die Ausbreitung von Lichtwellen anzuwenden. V ist dann vielmehr erfahrungsmässig eine Function der Schwingungszahl.

Wenn wir V gleichwohl in dem üblichen Sinn als „Constante des Mediums" bezeichnen, so bilden nach dem Obigen V und T die beiden einzigen „inneren" electrischen Constanten des Mediums: dasselbe ist, solange es für sich allein gedacht wird, durch sie in electrischer Hinsicht vollständig definirt. Alle übrigen electrischen Constanten — Dielectricitätsconstante, Leitungsvermögen, Magnetisirungsconstante u. s. w. – kommen erst in Betracht, sobald mindestens ein anderes Medium — welches auch der sogenannte leere Raum sein kann — in electrische Beziehung zu dem gegebenen tritt; sie können nur definirt werden, indem man ein bestimmtes Medium als Vergleichsobject willkürlich festsetzt.[1])

Der Begriff der Relaxationszeit wird daher neben dem der „kritischen Geschwindigkeit" in die Grundlagen einer systematischen Darstellung der Electricitätslehre aufzunehmen sein.

Strassburg i. E.

---

1) Vorstehende Sätze sind eine Verallgemeinerung dessen, was Hertz — unter Voraussetzung einer unendlich grossen Relaxationszeit — bezüglich der Fortpflanzungsgeschwindigkeit ausgesprochen hat. (Wied. Ann. 23. p. 102. 1884).

V. *Ueber Deformationsströme; von Ferdinand Braun.*

(Aus den Sitzungsber. der K. Preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin; phys.-math. Cl. vom 6. Juni 1889; mit einigen Aenderungen mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Dritte Mittheilung.)

In einer ersten Mittheilung habe ich Ströme beschrieben, welche durch Verlängerung und Verkürzung von Nickelspulen entstehen, und in einer zweiten speciell die Frage untersucht, ob die Ströme aus magnetelectrischer Induction, insbesondere aus Aenderungen der circularen Magnetisirung erklärbar seien. Nachdem es mir erst vor kurzem möglich war, auf die Erscheinungen zurückzukommen, möchte ich mir gestatten, im Folgenden 1. noch einige speciellere Angaben zu machen zur Erläuterung früher gegebener Resultate; 2. einige Versuche anzuführen, welche die früheren Beobachtungen erweitern und zu einer Erklärung der Erscheinungen führen, resp. zeigen, was man aus den Beobachtungen schliessen darf.

1. Zunächst sollen einige Zahlen angeführt werden zum Beweise, dass der Deformationsstrom, wenn auch abhängig von der Stärke der permanenten longitudinalen Magnetisirung, doch mit derselben nicht in so engem Zusammenhang steht, dass er derselben proportional wäre, resp. mit dem Sinn derselben sich umkehrte.

Nickelspulen wurden (zwischen den Polen eines Electromagnetes) theilweise oder ganz ummagnetisirt, ihr permanentes magnetisches Moment bestimmt und der Deformationsstrom, welcher stets der gleichen Dilatation entsprach, gemessen.

Die Spulen sind, wie schon früher erwähnt, selten symmetrisch magnetisirt; dies spricht sich in den unter „Momente“ angeführten Zahlen aus; die eine enthält die Ablenkung, wenn der Nordpol, die andere, wenn der Südpol dem abgelenkten Magnete zugekehrt war. Die einzelnen Windungen gaben trotz der somit vorhandenen Folgepunkte wesentlich gleiche Ströme bei Deformation.

Ni 17.

Momente	Dil.-Str.
+ 80 − 97	+ 86
{ − 13 + 6[1]	+ 68
{ + 9 − 11[2]	
{ − 21 + 22[1]	+ 51
{ − 16 + 14[2]	+ 48
− 66 + 58	− 47
+ 140 − 138	+ 75

Ni 16.

Momente	Dil.-Str.
+ 56 − 57	+ 75
+ 18 − 14	+ 67
{ + 4 − 0[1]	− 35
{ 0 − 3[2]	
− 40 + 36	− 42
+ 84 − 78	+ 77

Ni 18.

Momente	Dil.-Str.
+ 48 − 57	+ 27
− 69 + 73	− 9
− 57 + 32	− 30
+ 137 − 125	+ 52

Die Zahlen zeigen, dass kein durchgängiger Parallelismus zwischen Magnetisirung und Deformationsstrom besteht.

Auch in Spulen von hartem Eisendraht habe ich, nachdem es mir nun möglich war, dieselben stark zu magnetisiren, Ströme nachweisen können, welche den Deformationsströmen in Nickel zu entsprechen scheinen. Sie zeigen aber lange nicht die Intensität der in Nickel auftretenden und auch nicht deren Regelmässigkeit. Eine Dilatation, welche einer Compression folgt, verhält sich anders, als wenn ihr eine Dilatation voranging. Der Sinn des Stromes ist also nicht, wie bei Nickelspulen, einfach durch die Art der Deformation bestimmt, sondern hängt auch von der der letzten Deformation unmittelbar vorhergegangenen ab; z. B. gab[3]):

	1. Dilat.	− 5	3. Dilat.	− 5	
	2. „	− 5	1. Compr.	− 5	
	1. Compr.	− 20	1. Dilat.	+ 5	
darauf	1. Dilat.	+ 5	2. „	− 5	
	2. „	− 5	3. „	− 5	u. s. w.

3. Zieht man eine Spule sehr stark in die Länge, so rollt sie sich gleichzeitig auf. Sie wird dabei also auch tordirt. Ich habe früher schon des weiteren ausgeführt, dass diese Torsion, wobei, wie G. Wiedemann zuerst an magnetisirtem Eisen und Stahl gefunden hat, Ströme entstehen

1) Vor den Messungen des Dilatationsstromes.

2) Nach „ „ „ „

3) Es ist dies nicht so aufzufassen, als ob qualitativ stets dieses Verhalten auftreten müsse. Manche Spulen verhielten sich qualitativ ebenso regelmässig wie Nickelspulen und gaben Ströme, welche, bezogen auf die magnetische Axe, entgegengesetzt den in Nickelspulen erhaltenen liefen. Bei solchen wird sich die in obigem Beispiel auch qualitativ heraustretende Eigenthümlichkeit nur in quantitativer Beziehung geltend machen.

(welche ich später[1]) auch bei Nickel beobachten konnte), nicht die Erklärung für die von mir als Deformationsstrom bezeichnete electrische Bewegung abgeben kann. Ich habe mich davon nochmals in verschiedener Weise überzeugt. Eine sehr einfache Versuchsform ist die folgende: Einen (ca. 3 mm) dicken Nickeldraht klemme man horizontal mit dem einen Ende in einen Schraubstock; am freien Ende befestige man senkrecht zur Axe des Drahtes einen leichten Feilkolben und schalte den Draht in einen Multiplicatorkreis. Weder temporäres, noch permanentes Verbiegen des Drahtes in einer Ebene bringt, wie schon früher erwähnt, einen Strom hervor. Verbiegt man ihn aber erst in einer Verticalebene und zieht dann das freie Ende in horizontaler Richtung (wie durch einen unendlich langen Faden, der senkrecht zur Ebene des Drahtes steht), so entsteht ein Strom. Man kann so aus dem Draht das Stück einer Rechts- oder Linksspule machen und die früher angegebenen Resultate einfach prüfen. Bei dieser horizontalen Verbiegung wird der Draht auch um seine eigene Mittellinie tordirt. Der Sinn der Torsion ergibt sich direct aus der Anschauung, er macht sich auch unmittelbar durch den Druck, welchen der Feilkolben auf die ihn führende Hand ausübt, bemerkbar. Tordirt man nun, während das Ende des Drahtes im Raume ruht, in demselben Sinne weiter, so entsteht ein schwacher Strom, welcher aber stets entgegengesetzt zu dem beim Biegen erhaltenen war.

Durch diese Torsion tritt aber wieder in dem freien Theile des Drahtes eine, wenn auch geringe, Durchbiegung ein. Es schien mir wünschenswerth, auch diese zu vermeiden. Ich ging daher wieder auf die reciproke Erscheinung zurück. Einen über 3 m langen, geraden Nickeldraht hängte ich, mit einem Gewicht belastet, vertical auf und liess sein unteres Ende in Quecksilber tauchen. Als ich dann einen Strom von ± 5 Amp. hindurchschickte, war mit Spiegel und Scala eine Torsion von ± 4 Scalenth. nachweisbar; die Vergrösse-

1) Vgl. F. Braun, Wied. Ann. **37.** p. 110. Anm. 1889. Die Beobachtungen über den zeitlichen Einfluss wurden bei späteren Versuchen nicht bestätigt.

rung und Entfernung des Fernrohres waren der Art bemessen, dass $^1/_{10}$ Scalenth. noch mit voller Sicherheit geschätzt werden konnte. Nun wurde der Draht zu einer Spule gewickelt und der gleiche Strom hindurchgelassen. Die Spiegelnormale verschob sich jetzt, weder in einer horizontalen, noch in einer verticalen Ebene um $\pm 0{,}1$ Scalenth., d. h. nicht um den 80. Theil des vorher gemessenen Betrages.

Versuche zur Erklärung der Erscheinungen.

Aus den früher ermittelten Thatsachen schloss ich, dass man die Fähigkeit, Deformationsströme zu liefern, einstweilen als eine neue Eigenschaft des Nickels, wahrscheinlich magnetisirbarer Metalle überhaupt ansehen dürfe. Entscheidend für diese Auffassung war das charakteristisch verschiedene Verhalten, welches Nickeldrähte einerseits und durch einen starken Strom circular magnetisirte Eisendrähte andererseits bei Aenderungen der Gestalt und Temperatur zeigten. Indem ich nun versuchte, mir nach den bisher bekannten Thatsachen eine Vorstellung über die mögliche Ursache der Deformationsströme zu bilden und aus dieser Vorstellung Consequenzen zu ziehen, deren Prüfung dem Versuche zugänglich war, zeigten sich die erwarteten Folgerungen nicht erfüllt; dies führte mich trotz der vielen Gründe, welche dagegen sprachen, immer wieder auf die Frage zurück, ob es nicht doch möglich sei, aus magnetischer Induction die Ströme abzuleiten.

4. Es schien mir denkbar, dass die Beobachtungen erklärt werden könnten, wenn man etwa ausgeht von der folgenden Versuchsanordnung: Eine Eisenspule befinde sich in einem magnetischen Felde, die Cylinderaxe der Spule parallel den Kraftlinien. In dieser Axe sei ein Kupferdraht ausgespannt. Aendert man nun die Feldstärke und damit die Magnetisirung der Eisenspule, so wird in dem axialen Draht ein Inductionsstrom auftreten. Bezeichnet man diese Aenderung der Magnetisirung als einen magnetischen Strom und berücksichtigt, dass bewegte Electricität auf Magnetismus ponderomotorisch, und umgekehrt bewegter Magnetismus auf ruhende Körper electromotorisch wirken muss, so ergibt sich die Richtung des entstehenden Stromes am einfachsten. Es folgt

dann unmittelbar, dass bei gleichnamiger Aenderung der Magnetisirung eine Rechtsspule und eine Linksspule aus Eisen entgegengesetzte Wirkungen hervorbringen müssen. Ein gerader, dem Kupferdraht paralleler Eisendraht, desgleichen eine Spirale[1]), deren Ebene vom Kupferdraht senkrecht durchsetzt wird, würden keinen Strom erzeugen.

Nimmt man nun an, dass durch Form- oder Temperaturänderung einer Nickelspule Aenderungen ihres freien Magnetismus eintreten, d. h. dass ein magnetischer Strom dieselbe durchfliesst, so liegt der weitere Gedanke nahe, dass dieser von einer electromotorischen Kraft begleitet sei, welche (ebenso wie im angezogenen Versuche) inducirt wird in der Richtung der Ganghöhe der Schraube. Je nach der Gestalt der letzteren fällt aber eine verschieden grosse Stromcomponente in die Richtung des Drahtes, und nur diese kann am Galvanometer beobachtet werden. In der zur Spulenaxe senkrechten Richtung mag eine Kraft vorhanden sein oder nicht — sie kann nicht in die Erscheinung treten.

Mit einer derartigen Vorstellung würden sich die früheren Beobachtungen erklären lassen, wenn man die weitere Voraussetzung macht, dass der freie Magnetismus einer Spirale sich in der gleichen Weise ändert, mag dieselbe nach rechts oder nach links aus ihrer Ebene deformirt werden.

Fragt man aber, welcher Art die vorauszusetzenden Aenderungen der Magnetisirung sein müssten, so überzeugt man sich leicht vom Folgenden: Ist der Querschnitt (in concentrischen Kreisen) homogen in Bezug auf Magnetisirung, oder existirt in ihm wenigstens ein Durchmesser, der den Querschnitt in zwei magnetisch symmetrische Hälften theilt (wie man bei einer Spirale doch anzunehmen hat), so müssen alle Inductionswirkungen der verlangten Art, welche nach irgend einer Linie im Querschnitt möglich sind, über einen ganzen Querschnitt integrirt, sich aufheben.

Damit fällt ein derartiger Erklärungsversuch in sich zusammen. Auch erhielt ich in Uebereinstimmung mit diesem theoretischen Resultate bei Versuchen, eine nach der

1) Ich will im Folgenden immer streng unterscheiden zwischen Spirale und Spule. Der Draht einer Spirale liegt in einer Ebene, der einer Spule bildet eine Schraubenlinie.

Ebene eines Querschnittes gerichtete electromotorische Kraft nachzuweisen, nur negative Resultate, und zwar unter Bedingungen, wo nach der Schätzung aus den sonstigen Wirkungen ein positiver Ausfall wäre zu erwarten gewesen.

5. Als die einzige Möglichkeit der Zurückführung auf Induction blieb also doch nur die circulare Magnetisirung, welche ich auf Grund früherer Versuche glaubte zurückweisen zu müssen. Die früheren Schlüsse beruhten auf der Annahme, dass circulare Magnetisirung sich in Eisen und Nickel wenigstens qualitativ gleich verhalten würden. Will man dies nicht annehmen, so kommt man zu sonderbaren Folgerungen; z. B. 1. Leitet man durch eine Eisenspule einen Strom von 4 Amp./qmm, so erhält man nachher bei den ersten Deformationen starke „Erschütterungsströme"[1]; in Nickel konnte ich solche früher nicht nachweisen; ich habe jetzt sogar nach dem Durchgang eines Stromes von 40 Amp./qmm (der nur ganz kurze Zeit diese Intensität haben darf, weil der Draht sonst glühend wird) kein dem des Eisens analoges Verhalten beobachtet. Und doch müsste man aus der Thatsache, dass eine Nickelspule sich durch einen Strom, je nach dessen Richtung, verlängert oder verkürzt, auf eine temporäre Aenderung der circularen Magnetisirung schliessen. 2. Es ist bekannt, wie ausserordentlich stark in Eisenröhren die circulare Magnetisirbarkeit abnimmt, wenn irgend eine Unterbrechung der Continuität vorliegt. Herwig[2]) hat in Röhren, welche er erst als Ganzes untersuchte und dann, nachdem sie durch plötzlich ins Gefrieren gebrachtes Wasser der Länge nach aufgeschlitzt waren, eine Abnahme der circularen Magnetisirbarkeit auf $^1/_{30}$ des früheren Werthes beobachtet. Dieselbe steigerte sich auch nur unwesentlich, nachdem der entstandene Schlitz mit Eisenblech ausgefüllt war. Im Gegensatz dazu zeigten mit Naht gezogene Nickelröhren Wirkun-

1) Man kann bei Eisenspulen leicht zeigen, dass die Geschwindigkeit der Deformation für die Aenderung der Magnetisirung mindestens nur untergeordnete Bedeutung hat; es handelt sich wesentlich darum, dass die Volumelemente elastische Deformationen durchgemacht haben. Der Name „Erschütterungsströme", den ich. als eingebürgert, beibehalten habe, ist eigentlich nicht ganz bezeichnend.

2) Herwig, Pogg. Ann. 151. p. 451. 1875.

gen, welche nicht etwa auffallend kleiner waren als die von Drähten ungefähr gleichen Gewichtes. Auch im folgenden gelegentlich angestellten Versuch spricht sich ein ähnliches Verhalten aus. Gewisse Ueberlegungen veranlassten mich, zu prüfen, wie sich eine Nickelspule verhalten möchte, wenn man von dem ursprünglich kreisförmigen Querschnitt des Drahtes allmählich von der einen Seite aus mehr und mehr wegnähme, sodass schliesslich die eine Kreishälfte ganz wegfalle. Dies gelang ohne störenden mechanischen Eingriff gut auf electrolytischem Wege. Nach Analogie zum Herwig'schen Versuche wäre zwar nicht gefordert, aber doch wohl wahrscheinlich, dass die circulare Magnetisirung und damit der Deformationsstrom wesentlich rascher abnehme als der Querschnitt des Drahtes. Dies fand aber nicht statt, vielmehr war derselbe immer angenähert proportional dem Querschnitt selber, auch nachdem reichlich die Hälfte des 3 mm dicken Drahtes entfernt war.

Will man die in Nickel beobachteten Ströme aus circularer Magnetisirung erklären, so wird man also gleichzeitig ein ungewohnt stabiles Verhalten derselben in diesem Metall voraussetzen müssen.[1]) Mag dies auch unerwartet sein, so ist es doch denkbar und ein entscheidender Versuch nöthig. Einen solchen konnte ich erst anstellen, nachdem mir durch das liebenswürdige Entgegenkommen der Schwerter Werke Nickelröhren zur Verfügung gestellt waren. Ich bekam solche von etwa 1 mm Wandstärke, 5 mm innerem Durchmesser und 1,10 m Länge. Sie waren nicht ohne Naht gezogen, sondern mit Messing hartgelöthet, ein Umstand, der freilich für Erzeugung circularer Magnetisirung nicht günstig schien.

In eine Röhre wurde ein übersponnener, 4 mm dicker Kupferdraht isolirt eingeschoben und dann eine Spule daraus gewickelt. In der Nickelröhre traten bei Deformationen die früher beschriebenen Ströme auf; genau in der gleichen Richtung und nahezu auch in der gleichen Stärke entstanden aber auch solche im Kupferdraht. Dieser Versuch scheint beweisend dafür, dass die Deformationsströme doch nur die

1) Ich glaubte daher, die im vorhergehenden Paragraphen besprochenen Gedanken zu einer Erklärung wenigstens kurz berühren zu sollen.

Folge einer Induction durch Aenderung der circularen Magnetisirung sind.

Um des Resultates sicher zu sein, wurde die anfangs als Rechtsspule gewickelte Röhre in eine Spirale verwandelt, sodass nach Belieben aus ihr eine conische Rechts- oder Linksspule gebildet werden konnte. Die Spirale zeigte die früher erwähnten Ströme; die gleichen entstanden auch im Kupferdraht.

In einem zweiten Rohr wurde die ursprüngliche Magnetisirung (alle besassen am gezogenen Ende einen Südpol) noch künstlich verstärkt und dann aus ihm eine Spirale gebildet; in dem Inneren des Rohres war ein dünner übersponnener Kupferdraht angebracht; ein Neusilberdraht war an denselben gelöthet. Die beiden zusammengelötheten Drähte waren in einen Multiplicatorkreis eingeschaltet. Je nach Belieben konnte in das Rohr der Kupfer- oder der Neusilberdraht gezogen werden. Bei der gleichen Deformation entstanden wesentlich gleiche Ausschläge im Multiplicator, mochte der eine oder der andere Draht sich im Rohr befinden. Auf grosse Genauigkeit kann der Versuch zwar keinen Anspruch erheben; immerhin wird durch denselben im höchsten Maasse unwahrscheinlich, dass dem Material des Drahtes, in welchem der Strom entsteht, noch ein specifischer Einfluss zukomme.

Die Drähte bewegen sich bei diesen Versuchen in einem seine Stärke ändernden magnetischen Felde. Dadurch können zwar, wie ich schon in meiner früheren Mittheilung zeigte, die Ströme nicht entstehen. Der Sicherheit halber habe ich aber umgekehrt einen dicken Nickeldraht in ein dünnwandiges Messingrohr eingebettet; bei Deformation entstanden im Nickel Ströme; aus dem Messingrohr konnten keine abgeleitet werden.

Sieht man nach diesen Versuchen als bewiesen an, dass die Deformationsströme durch Aenderungen der circularen Magnetisirung hervorgerufen werden, so ergibt sich aus dem früher Mitgetheilten auch der Sinn der Aenderung; z. B. in einer Rechtsspule müssten bei Contraction die Molecularmagnete mit ihren Nordpolen, gesehen vom Nordpol des Drahtes aus, eine Drehung ausführen entgegen dem Sinn des

Uhrzeigers (oder in markirterer Form: nähert man die Gestalt einer Spirale der einer Linksspule, so ordnen sich ursprünglich der Drahtaxe parallele Molecularmagnete zu einer Rechtsspule an — und umgekehrt. Zusammendrücken einer Rechtsspule wird dabei betrachtet als Annähern an eine Linksspule etc.).

6. Wenn so die Deformationsströme den Sinn festlegen, in dem sich die circulare Magnetisirung ändert, so handelt es sich weiter darum, zu prüfen, ob mit den hieraus fliessenden Folgerungen auch die anderen Thatsachen, nämlich die Erwärmungsströme, in Einklang zu bringen sind. Man wird auch diese aus Aenderungen der Magnetisirung erklären müssen, geräth aber dabei auf Schwierigkeiten; z. B. es war beobachtet: Wickelt man eine Rechtsspule in eine Linksspule um, so ändert sich gleichzeitig mit dem Sinn des Dilatationsstromes auch der des Erwärmungsstromes. Daraus folgt, dass in einem geraden Draht durch Temperaturänderung gar kein Strom entstehen dürfte. Nun kann man aber einen geraden Draht so herstellen, dass er offenbar circulare Magnetisirung besitzen muss. Nämlich, man mache aus einer conischen Rechtsspule (durch die Form einer ebenen Spirale hindurch) eine conische Linksspule, so entsteht fortwährend Strom in der gleichen Richtung, d. h. es ändert sich fortwährend die circulare Magnetisirung in demselben Sinn. Setzt man voraus, dass in dem Drahte, wenn er eine langgestreckte Rechtsspule bildet, d. h. nahezu gerade ist, keine oder nur geringe circulare Magnetisirung vorhanden sei, so müsste eine solche existiren, wenn er in eine langgezogene Linksspule verwandelt wäre (und umgekehrt), folglich sollte er dann auch Erwärmungsstrom liefern.

Oder: man nehme eine Spirale und drücke sie in die Gestalt einer conischen Rechtsspule; erwärmt, muss sie nun Strom liefern, und Strom in entgegengesetzter Richtung, wenn man sie in eine conische Linksspule verwandelt hat. Folglich darf sie als Spirale keinen Strom geben. Ich habe diesen Schluss, dessen Prüfung mir früher, namentlich wegen der Störungen durch eintretenden Thermostrom nicht genügend gelungen war, jetzt an einer grösseren Anzahl von Spiralen sehr befriedigend bestätigen können. Es empfiehlt sich,

einen Multiplicator mit kurz schwingender und gut gedämpfter Magnetnadel zu benutzen, wenn seine Empfindlichkeit auch nicht sehr gross ist (Wiedemann'sche Bussole mit nicht astasirter Nadel).

Der Draht in Spiralform muss, wie aus den Deformationsströmen folgt, circulare Magnetisirung besitzen, und doch liefert er durch Aenderung der Temperatur keinen Strom. Wie lösen sich die Widersprüche? Ist es denkbar, dass die ganze Vorgeschichte eines Drahtes (z. B. Drillungen, welche er erfahren hat, und welche die circulare Magnetisirung ändern werden) bekannt sein muss, um über seinen Erwärmungsstrom etwas Sicheres aussagen zu können? Dagegen spricht die Regelmässigkeit der Erscheinungen.

Es schien nöthig, vom jetzt gewonnenen Standpunkte aus die Versuche nochmals aufzunehmen. Ich habe daher eine ebene Spirale, welche in dieser Form nur einen sehr schwachen, als conische Spule aber einen starken Erwärmungsstrom gab, zu einem geraden Draht ausgezogen; hätte er in der ersten Gestalt keine circulare Magnetisirung besessen, so musste er nun gerade gestreckt eine circulare Componente haben. Aus dem geraden Drahte wurde eine Spule gewickelt und erwärmt; sie hätte dabei einen starken Strom geben sollen, sie gab aber einen schwachen.

Der Draht wurde nun wieder gerade gereckt, etwa 4×360^0 permanent um seine Axe tordirt, zu einer Spule gewickelt und wieder erwärmt — es zeigte sich auch jetzt nur ein schwacher Erwärmungsstrom. Wieder ausgereckt, um 10×360^0 entgegen der früheren Richtung permanent tordirt und zu einer Spule gewickelt, gab er beim Erwärmen das gleiche Resultat. In eine Spirale verwandelt, verhielt er sich ebenso; als diese zu einer conischen Spule durchgedrückt war, folgte aber der Erwärmungsstrom wieder der Regel.

Auch eine Aenderung in der Windungsweite der Spule war ohne Einfluss. Solche negative Resultate führten endlich zu der Annahme, dass die Gestalt allein gar nicht entscheidend sei für den Erwärmungsstrom, dass vielmehr eine Spule, welche in ihrer permanenten Gestalt belassen wird, bei Temperaturänderung keinen oder nur einen schwachen Strom liefere, und dass die Bedingung wenigstens für Auf-

treten von relativ starken Erwärmungsströmen darin bestehe, dass sie temporär deformirt sei, sich also in einem Spannungszustand befinde. Dann sollte, wie aus anderen Thatsachen zu schliessen, eine temporär verlängerte Spule Strom in einer Richtung, eine temporär zusammengedrückte Strom in der entgegengesetzten Richtung liefern können.

Die früheren Beobachtungen, wonach der Erwärmungsstrom stets dem Dilatationsstrom gleichgerichtet war, bezogen sich zwar meist auf nicht absichtlich gestreckte Spulen; es konnte aber der Umstand mit untergelaufen sein, dass man die dünndrahtigen Spulen, ohne es zu wollen, oder um sie besser gegen Deformation beim Eintauchen zu schützen, etwas gespannt hatte. Nach der Art der Befestigung war dies möglicherweise auch da vorgekommen, wo man glaubte, sie in natürlicher Länge einzutauchen.

Zur Prüfung wurde eine Spule aus dickerem Drahte hergestellt; bei einer solchen ist wegen ihrer grösseren Federkraft leichter zu beurtheilen, welches ihre permanente Gestalt ist. Sie war 11 cm lang; möglichst bei der normalen Länge von 25° auf 125° erwärmt, gab sie einen schwachen, dem Dilatationsstrom gleichgerichteten Strom von etwa —2 bis – 4 Scalenth.; um 3 cm verlängert – 15 Scalenth.; um 3 cm verkürzt + 8 Scalenth.

Eine in ihrer permanenten Gestalt ebene Spirale (Nr. V; cfr. p. 65), welche beim Erwärmen nur schwachen Strom lieferte, gab temporär rechts conisch deformirt einen starken Strom. Als man ihr diese conische Gestalt als eine permanente aufgezwungen hatte, zeigte sie bei Temperaturänderung in dieser Form keinen merklichen Strom mehr; nun aber in eine temporär ebene verwandelt, gab sie Strom nach einer Richtung, stärkeren, wenn sie temporär zu einer Linksspule gemacht war; entgegengesetzten, als sie temporär in eine Rechtsspule gedrückt wurde, welche spitzer war, als ihre permanente Gestalt.

Den einfachsten Ausdruck für die Richtung der Erwärmungsströme wird man finden, wenn man sie wieder mit den Deformationsströmen in Beziehung setzt. Für die letzteren bleibt die frühere Regel ungeändert; betreffs der Erwärmungsströme aber muss man sagen: Temperatursteigerung bringt den-

selben Effect hervor, wie diejenige Deformation, welche die Spule aus ihrer permanenten Gestalt in die jeweilige temporäre überführt.

Ob in der permanenten Gestalt bei Temperaturänderung gar kein Strom auftritt, oder ob derselbe für eine temporäre Gestalt verschwindet, welche der permanenten nur nahe liegt, will ich unentschieden lassen.

Stellt man die Thatsachen zusammen, so überzeugt man sich, dass man die Erwärmungsströme nicht wohl erklären kann aus der Vorstellung, die Magnetisirung überhaupt (und damit auch die circulare Componente derselben) vermindere sich durch Temperatursteigerung. Man wird vielmehr sagen müssen: durch die Deformation ändert sich die circulare Magnetisirung; Erwärmen einer temporär deformirten Spule ändert die circulare Magnetisirung noch weiter im gleichen Sinne.

7. Mag man sich zur Erläuterung der Thatsachen nun die Vorstellungen, wie eine solche Aenderung der circularen Magnetisirung zu Stande kommen mag (etwa aus Drehungen der Molecularmagnete), mehr oder weniger speciell ausbilden, unabhängig davon ist der Schluss aus den Thatsachen, dass die gesammte Electricitätsmenge, welche man aus einer Spule ableiten kann (wenigstens sofern dieselbe durch ein ballistisches Galvanometer gemessen wird), wenn man sie Temperatur- und Gestaltsänderungen unterwirft, verschieden wird je nach deren Reihenfolge.

Es sei z. B. eine in ihrer permanenten Gestalt ebene Spirale gegeben. Deformirt man sie bei der Temperatur t, so entsteht ein gewisser Stromimpuls (1); ein gleichsinniger (2), wenn sie nunmehr auf T erwärmt wird. Erwärmt man sie aber erst auf T, so entsteht kein oder ein schwacher Strom; wird sie nachher bei T deformirt, so entsteht jedenfalls ein schwächerer Strom (3), als bei der Temperatur t. Durch fortwährend sich folgende Kreisprocesse könnte man also eine resultirende Strömung in einer Richtung erhalten.

Es schien mir von Interesse, diesen Schluss zu prüfen. Eine Spirale gab z. B. ($t = 25^0$; $T = 125^0$):

Strommenge (1)	= + 12		Strommenge (3)	= + 10
„ (2)	= + 16		Differenz	= + 18
Summe	= + 28			

In anderen Fällen habe ich die Spirale wirklich den Kreisprocess durchlaufen lassen; es wäre möglich, ja es schien sogar wahrscheinlich, dass eine erste Abkühlung in der jetzt wieder erlangten permanenten Gestalt noch eine Electricitätsmenge frei mache, welche bei einer zweiten, dritten u. s. w. Abkühlung nicht mehr entsteht. Dies fand aber nicht statt; z. B.:

	Spirale V	Spirale IV
Deformirt bei t	+ 14	+ 11
Erwärmt von t bis T . .	+ 17	+ 7
Zurückdeformirt bei T . .	− 11	− 10
Abgekühlt auf t	0	+ 1
Summe =	+ 20	+ 9

Auch wenn man t und T vertauscht, ergeben sich gleiche Resultate; z. B.:

	Spirale V
Deformirt bei T . . .	+ 18
Abgekühlt von T auf t .	− 30
Zurückdeformirt bei t .	− 22
Erwärmt auf T	− 2
Summe	= − 36

Kleine Ausschläge bleiben oft bei der letzten Temperaturänderung, weil man nicht immer genau die Anfangsgestalt wieder trifft. Diese wiederholen sich aber dann auch bei einem zweiten und dritten Erwärmen der nicht weiter deformirten Spirale.

Die Spiralen bestanden aus etwa 2 m Draht von 2 mm Stärke; t lag zwischen 25 und 40°, T zwischen 120 und 140°.

Der Versuch konnte oft hintereinander mit dem gleichen Ergebniss wiederholt werden.

Dass der Ausfall desselben nicht durch zufällig getroffene Temperaturen bedingt ist, geht zur Genüge daraus hervor, dass eine Spule, welche in einem Metallrohr bis zu etwa 200° allmählich erhitzt wurde, dabei eine stetige Abnahme der Stromintensität für die gleiche Deformation zeigte. Bei 210° war der Strom nahezu die Hälfte des bei 20° erhaltenen.

8. Mit dem Unterschied zwischen temporär und permanent deformirtem Nickel scheinen in einem gewissen

Parallelismus endlich die Widerstandsänderungen zu stehen, welche Nickel bei Deformation zeigt. Ich habe früher angegeben, dass durch Dilatation der Widerstand einer Spule sich um ungefähr 0,3 Proc. erhöhe. Als ich diese Beobachtungen wieder aufnahm und etwas ausführlicher verfolgte, fand ich, dass weder sehr hart gezogene, noch auch sehr stark magnetisirte Drähte besonders grosse Aenderungen zeigten. Weitere Versuche belehrten mich, dass die Widerstandsänderung gerade bei weichen Drähten am erheblichsten ist. Die Spulen können dabei aber doch noch hinreichende Federkraft besitzen, um nach Ausziehen um etwa die Hälfte ihrer Länge wieder merklich in ihre ursprüngliche Gestalt zurückzukehren, und starke Deformationsströme dabei liefern. Solche Spulen gaben bei jeder temporären Deformation aus der permanenten Gestalt (Ausdehnen, Zusammendrücken, Zusammenrollen, Auseinanderrollen) Zunahme des Widerstandes. Die permanente Gestalt wäre also diejenige, bei welcher der Widerstand ein Minimum ist. — Führt man die Spule in eine neue permanente Gestalt über, so hat der Widerstand in ihr wieder ein relatives Minimum. Ich habe aber nicht verfolgt, wie sich der Widerstand beim Uebergang aus einer permanenten Gestalt in eine andere permanente ändert. Die Grösse der temporären Zunahme zeigte sich in Uebereinstimmung mit den früher gefundenen Werthen.

9. Wenn man nach den im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen kaum noch bezweifeln kann, dass die beschriebenen Erscheinungen bedingt sind durch circulare Magnetisirung, so nöthigen dieselben andererseits doch zur Annahme einer so unerwartet eigenartigen Stabilität derselben im Nickel und führen zu einem so auffallenden Unterschied im Verhalten dieses Metalles gegenüber dem des Eisens, dass man, ohne im Besitz des entscheidenden Versuches zu sein, eher denken musste, man habe eine wesentlich neue Eigenschaft vor sich als ein so verschiedenes Verhalten zweier sich sonst so nahe stehender Stoffe.

Ich füge dem Vorigen noch wenige Worte hinzu. Der Gedanke, die Erscheinungen durch Torsionsströme zu erklä-

ren, liegt nahe. In der That glaubt Hr. Zehnder[1]), dass man sie auf die beim Ausziehen einer Spule entstehende Torsion des Drahtes um seine Mittellinie zurückführen könne. Nun entstehen die Ströme aber auch, wenn man die Spule so anszieht, dass eine Torsion der Enden unmöglich wird. Eine Torsion des Drahtes könnte also nur in der Weise eintreten, dass dieselbe vom einen Ende bis zur Mitte des Drahtes hin zunimmt und von da bis zum anderen Ende wieder abnimmt. Dadurch müssten aber in beiden Spulenhälften entgegengesetzt gerichtete Ströme entstehen, wenn die Richtung der letzteren überhaupt mit einer bestimmten Richtung (mag dieselbe eine magnetische, mechanische oder sonst wie sein) in der Drahtaxe einsinnig verbunden ist. So lassen sich die Erscheinungen also nicht erklären. Man könnte aber denken, dass es nicht auf die Verschiebung, sondern auf die elastische Kraft ankomme, mit anderen Worten, dass es genüge, wenn im Drahte nur das Bestreben zur Torsion vorhanden wäre. Um dies zu prüfen, habe ich die in der zweiten und dritten Mittheilung angegebenen Versuche angestellt, welche zeigen, dass auch eine derartige in Betracht kommende Wirkung nicht exisirt. Das sind die Gründe, aus denen die Torsionsströme für mich ohne Belang waren. Sie hätten mich höchstens zu Analogieschlüssen führen können. — Wenn nun durch die vorstehende Arbeit nachgewiesen ist, dass die Deformationsströme doch auf die gleiche Ursache zurückkommen, wie die Torsionsströme, so war der Beweis dafür, soweit ich sehe, nur auf dem angegebenen Wege[2]) zu führen.

Ist somit Torsion in dem gewöhnlichen Sinne als die Ursache der Ströme ausgeschlossen, so lässt sich andererseits nicht verkennen, dass die elastischen Aenderungen in einer Spirale, welche man auszieht, mit den die Torsion eines geraden Drahtes begleitenden eins gemeinschaftlich haben, dass sie nämlich nur mit geringen Volumänderungen ver-

1) Zehnder, Sitzungsber. d. Würzb. med. Ges. Juni 1889. s. die folgende Abhandlung.

2) Die Richtigkeit der von G. Wiedemann für die Torsionsströme gegebenen Erklärung folgt aus einem analogen Versuche mit einem geraden Nickelrohr, welches man tordirt, und in welchem sich ein coaxialer isolirter Kupferdraht befindet.

bunden sind. Wirken die elastischen Verschiebungen bei einem geraden Drahte sowohl als bei einer Spule in der gleichen Weise, so müsste man — woran ich nicht zweifle — auch weitere Analogien der Torsions- und Deformationsströme, besonders bei Eisen, eine Abhängigkeit von der Stärke der Magnetisirung erhalten. — Je nach deren Grösse mag auch das § 2 erwähnte Verhalten qualitativ oder nur quantitativ hervortreten. Dass die Deformationen von der bezeichneten Art sind, lehrt der folgende Versuch: Wenn man eine Messingröhre zu einer Spule rollt, an sie ein engeres Glasrohr ankittet und die Röhre mit Wasser füllt, so erkennt man, dass beim Zusammendrücken der Spule eine sehr geringe Verkleinerung des Hohlraumes eintritt. Aufrollen bewirkt dagegen eine sehr beträchtliche Volumzunahme (Fallen der Kuppe), Zusammenrollen eine starke Volumabnahme.

Was die Richtung der Deformationsströme betrifft, so glaubt Hr. Zehnder, sie sei lediglich durch die Richtung der Magnetisirung bestimmt. Einer Regel in dieser unbeschränkten Form kann ich nach meinen Erfahrungen nicht beistimmen. Sie gilt, wie ich angegeben habe, unzweifelhaft für die Grenzfälle, d. h. wenn eine gewisse Magnetisirung überschritten ist; bei schwachen Magnetisirungen lässt sich aber der Effect häufig nicht nach derselben bestimmen.

VI. *Ueber Deformationsströme; von L. Zehnder.*

(Aus den Sitzungsber. der Würzburger phys.-med. Ges.; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Hr. G. Wiedemann berichtet in seiner Lehre von der Electricität[1]) über die von ihm beobachtete Erscheinung, dass ein Magnet sich tordirt, wenn ein electrischer Strom in der Richtung seiner Axe durch denselben geleitet wird. Aehnliche Versuche wurden von den Herren Villari[2]) und Gore[3]) ausgeführt. Hr. Knott[4]) fand, dass diese Torsion bei Nickel-

1) G. Wiedemann, Electr. 3. p. 689. 1883.
2) Villari, Nuov. Cim. 27.; Pogg. Ann. 137. p. 569. 1869.
3) Gore, Proc. Roy. Soc. 22. p. 57. 1874.
4) Knott, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1882—1883. p. 225.

drähten grösser und entgegengesetzt sei als bei Eisen. Viel früher wurde die umgekehrte Erscheinung von Hrn. Matteucci[1]) entdeckt, welcher magnetisirte Eisen- und Stahlstäbe tordirte und dadurch in den Stäben selbst electrische Ströme erhielt. Hr. Ewing[2]) wiederholte und erweiterte diese Versuche mit weichen Eisendrähten. In jüngster Zeit erschienen zwei Arbeiten von Hrn. Braun[3]) über Ströme, welche er beim Ausziehen und Zusammendrücken von Nickel- und Eisenspulen in denselben beobachtet hat, und welchen er den Namen „Deformationsströme" beilegt.

Wiewohl Hr. Braun bei der Torsion von Nickeldrähten anfänglich keine, dann später schwache Ströme bekam, von denen er bemerkt, dass dieselben für die Deutung der von ihm beschriebenen Erscheinungen ohne Belang seien, hielt ich namentlich mit Rücksicht auf die oben erwähnten Knott'schen Versuche eine Untersuchung des electrischen Verhaltens von magnetisirten Nickeldrähten, die einer Torsion unterworfen werden, nicht für aussichtslos. Die Ergebnisse dieser Untersuchung gestatte ich mir in kurzen Zügen mitzutheilen.

Aus vielen, unter häufig geänderten Bedingungen angestellten Versuchen ergab sich folgendes Resultat:

Ertheilt man in irgend einer Weise einem gestreckten Nickeldrahte eine normale schwache oder kräftige permanente Magnetisirung und tordirt den in der Ost-Westrichtung horizontal ausgespannten Draht, sodass die Parallelen der Drahtaxe in Rechtsschraubenlinien übergehen, so erhält man in dem Draht einen electrischen Strom in der Richtung vom Südpol zum Nordpol; und umgekehrt bei Detorsion, resp. entgegengesetzter Torsion. Weiche und durch Ziehen im Zieheisen gehärtete Drähte verhalten sich in Bezug auf die Stromrichtung gleich, dagegen sind die Stromstärken, den verschiedenen magnetischen Momenten entsprechend, verschieden. Auch nimmt bei weichen Drähten nach wiederholter Torsion die Stromstärke

1) Matteucci, Ann. de chim. et de phys. (3) 53. p. 385. 1858.

2) Ewing, Proc. Roy. Soc. 36. p. 117. 1884.

3) Braun, Wied. Ann. 37. p. 97. 1889. Dieselben wurden vor etwa einem Jahre der k. Academie der Wissensch. in Berlin vorgelegt.

und gleichzeitig das magnetische Moment rascher ab, als bei harten Drähten.

Wickelt man einen solchen der Länge nach magnetisirten Nickeldraht zu einer Spule und sorgt dafür, dass bei dieser Deformation die Längsmagnetisirung möglichst wenig geändert wird, so erhält man durch Ausziehen und Comprimiren derselben die von Hrn. Braun beschriebenen Ströme. Da nun beim Dehnen oder Comprimiren einer Spule in der Richtung ihrer Axe der Draht eine Torsion um seine Mittellinie erleidet, so liegt die Vermuthung nahe, dass die von mir gefundenen Torsionsströme und die Braun'schen Deformationsströme eine und dieselbe Ursache haben. Vielleicht sind die letzteren sogar identisch mit den Torsionsströmen. Wenn man wenigstens die Richtung der Deformations- und Torsionsströme miteinander vergleicht, so überzeugt man sich leicht, dass die Deformationsströme sehr wohl Torsionsströme sein können. Auch ihre Stärke ist — soweit die vorläufigen Beobachtungen einen Schluss gestatten — nicht so verschieden, dass man in dieser Verschiedenheit einen Grund gegen die obige Anschauung erblicken könnte.

Es kommt noch hinzu, dass ich bis jetzt nicht die Ueberzeugung habe gewinnen können, dass das öftere Ziehen eines Nickeldrahtes durch ein Zieheisen die nothwendige Vorbedingung sei, um eine wirksame Spule herzustellen, wie Hr. Braun namentlich in seiner ersten Mittheilung anzunehmen scheint. Die Richtung, in welcher der Draht durch das Eisen geht, halte ich für gleichgültig, dagegen für maassgebend die Lage der Pole, welche der Draht beim Durchgange durch das stets magnetische Eisen erhält. Als Beleg für diese Ansicht führe ich folgende Versuche an:

Das von mir benutzte zwischen Holzbacken eingespannte Zieheisen wurde unter dem Einflusse der Erde magnetisch. Nachdem durch dasselbe ein Draht zu wiederholten malen gezogen war, lag am oberen Ende desselben stets ein Südpol, am unteren stets ein Nordpol; durch Umdrehen des Eisens konnten die Pole im Eisen gewechselt werden. Ich zog nun mit Messingklemmen angefasste Drähte durch die oberen Löcher, kehrte dann das Eisen um und zog durch dieselben jetzt unten gelegenen Löcher andere Drähte; bei den ersteren fiel,

wie bei Hrn. Braun, Südpol und Zugende zusammen, bei den letzteren dagegen lag der Südpol am zuletzt durch das Eisen gegangenen Drahtende. Diese Drähte wurden ohne weitere Magnetisirung auf Torsionsströme untersucht und dann zu Spulen gewickelt. Dabei ergab sich, dass die aus den ersten Drähten gewickelten Spulen Deformationsströme in der von Hrn. Braun angegebenen Richtung erzeugten, dass dagegen aus den zweiten Drähten gewickelte Rechtsspulen beim Ausziehen Deformationsströme ergaben, die nicht mehr gegen die Zugrichtung flossen, wie es nach der Braun'schen Regel hätte sein müssen, sondern umgekehrt. Auch war es leicht möglich, gezogene Drähte umzumagnetisiren und damit die Richtung der Ströme umzukehren. Nach meinen Versuchen hängt somit die Stromrichtung nicht von der Zugrichtung, sondern lediglich von der Lage der auftretenden Magnetpole ab.

Phys. Inst. der Univ. Würzburg, 19. Juni 1889.

VII. *Ueber das Verhalten des Lichtäthers bei den Bewegungen der Erde; von Th. Des Coudres.*

(Hierzu Taf. I Fig. 6.)

Genau in der Mitte zwischen zwei ganz gleichen und mit einem Galvanometer zu einem Stromkreise verbundenen Inductionsrollen B und C von entgegengesetzter Wickelung befinde sich eine primäre Spirale A. Solange das System ruht, werden sich die durch Umkehrungen des primären Stromes A in B und C geweckten electromotorischen Kräfte in ihrer Wirkung auf die Nadel des Galvanometers aufheben. Wir denken nun die drei Drahtkreise etwa infolge des Fortrückens der Erde im Weltraume mit der Geschwindigkeit v in der Richtung von B nach C bewegt und setzen dabei das umgebende Medium als absolut ruhend voraus. Beträgt dann die Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrodynamischer Inductionswirkungen in diesem Medium V, so wird die Wirkung

(bei kleinen Dimensionen der Rollen gegen die Abstände wenigstens und in erster Annäherung) derselbe sein, als ob die Rolle B um v/V des wahren Abstandes näher an die Mittelrolle herangerückt wäre, C sich um ebensoviel von ihr entfernt hätte. Lassen wir durch Drehung des Systems um 180° die Bewegung in der Richtung von C nach B erfolgen, so würden im Gegentheil die in C inducirten Ströme die Oberhand erhalten gegenüber den entgegengerichteten Inductionsströmen, welche von B ausgehen.

Der Versuch, die astronomischen Bewegungen der Erde in der angegebenen Weise mit einer Inductionswage thatsächlich bemerkbar zu machen, sollte für den Fall eines positiven Ergebnisses die schon oft [1]) experimentell und theoretisch in Angriff genommene Frage entscheiden, inwieweit der sogenannte Lichtäther an den Bewegungen der ponderabelen Massen des Erdkörpers Antheil nimmt. Einige mit allerdings unpassend gewählten Mitteln (Telephon, Disjunctor) angestellte Vorversuche machten jedoch ein negatives Resultat sehr wahrscheinlich, und eine weitere Verfolgung des Gegenstandes wurde schon fast aufgegeben, als die Abhandlung des Hrn. Hertz [2]) über die Ausbreitungsgeschwindigkeit der electrodynamischen Wirkungen erschien. War die bei unserem Experimente gemachte Grundvoraussetzung, dass sich electrodynamische Induction mit einer von der Lichtgeschwindigkeit nicht sehr verschiedenen Geschwindigkeit fortpflanze, bislang eine unbewiesene Hypothese gewesen, so erhoben die Hertz'schen Experimente dieselbe zur Thatsache. Dadurch gewann auch ein negativer Ausfall unseres Versuchs einiges Interesse, und ein möglichst exacter Nachweis, bis zu welcher unteren Grenze unbedingt keine Wirkung eintritt, erschien wünschenswerth.

Bei der praktischen Ausführung der angegebenen Versuchsidee empfahl es sich zunächst, den primären Strom

1) Zusammenfassende Uebersichten geben besonders Ketteler, Astron. Undulationstheorie, Bonn 1873; Mascart, Ann. de l'école norm. (2) **1.** p. 157. **3.** p. 363. 1871—1874; A. Lorentz, Arch. Néerl. **21.** p. 103. 1887.
Die jüngste Arbeit über unseren Gegenstand ist von Michelson und Morley, Sill. Journ. **34.** p. 333. 1887. Hingewiesen sei noch auf Maxwell's Artikel „Ether" in der Encycl. Britt.

2) Hertz, Wied. Ann. **34.** p. 551. 1888.

durch die Seitenspiralen *B* und *C* gehen zu lassen und die mittlere Spirale *A* als secundäre Spirale mit dem Galvanometer zu einem Stromkreise zu schliessen. Es brauchte in diesem Falle das Galvanometer nicht so weit entfernt zu werden, um dem directen Einflusse des primären Stromes entzogen zu sein. Auch der Bereich, in welchem etwaige Eisenmassen einen störenden Einfluss auf das magnetische Feld in der Nähe der secundären Kreise ausübten, wurde dadurch wesentlich verkleinert. Die Versuchsanordnung ist aus der schematischen Zeichnung Taf. I Fig. 6 ersichtlich. Die linke Seite ist als verticaler Schnitt, die rechte als Grundriss zu verstehen.

Sowohl die primären Hauptrollen *B* und *C* als die secundäre Rolle *A* sind runde Scheiben von 40,5 cm Durchmesser und 3,9 cm Dicke aus altem Eichenholze. Der Canal für die Drahtwindungen ist 2,3 cm breit und so tief, dass der Radius der untersten Drahtlage 14,5 cm, derjenige der äussersten 19,5 cm beträgt. *A* ist mit 900 Windungen 0,75 mm starken seideumsponnenen Kupferdrahtes bewickelt. Die primären Spulen tragen je 140 Umgänge von 2 mm dickem, gut isolirtem Drahte. Um eine möglichst unveränderliche relative Lage der drei Rollen zu sichern, waren durchbohrte Holzklötzchen zwischen den Rollen eingeschaltet, welche dieselben in den gewünschten Abständen hielten. Die Rollen und die dazwischen befindlichen Klötzchen wurden sodann aneinander gepresst mittelst hölzerner Muttern, die auf drei durch die Rollen und die Holzklötzchen durchgeführte Holzstäbe aufzuschrauben waren, in der Weise, wie es die Figur zeigt. Bei den definitiven Messungen betrug der Abstand der Scheibenmitten 15,9 cm. Ein genaueres Ausgleichen der Inductionswirkungen der Seitenrollen auf die Mittelrolle konnte natürlich so nicht erzielt werden. Es befand sich vielmehr zunächst im primären Stromkreise noch die Hülfsrolle *E* von 30 Windungen 2 mm starken Drahtes. Derselbe war in 1 cm breiten Lagen von 6,2 cm mittlerem Radius aufgewunden. Auch die Hülfsrolle ist mit den grossen Scheiben verschraubt, und durch zwischenschiebbare dünne Fournirbrettscheibchen *f* konnte ihr Abstand von der Rolle *C* millimeterweise geändert werden. Hierdurch liessen sich die von beiden Seiten

auf die Scheibe *A* ausgeübten Inductionskräfte auf wenigstens 1:3000 ihres Einzelbetrages gleich machen. Die weitere Ausgleichung geschah mit der Compensationsrolle *D*. Von denselben Dimensionen wie die Rolle *E*, aber mit 400 Windungen 0,75 mm dicken Drahtes bewickelt, war sie mit einer Schraubenmutter direct an die Scheibe *B* angepresst. Durch diese Rolle *E* wird nur ein zu beiden Seiten des Widerstandes *W* abgezweigter kleiner Theil des Hauptstromes geleitet. Die Stärke des Stromzweiges kann mittelst eines in seine Bahn eingeschalteten Stöpselrheostaten auf das genaueste so abgeglichen werden, dass sich bei Commutation des primären Gesammtstromes die electromotorischen Kräfte der Induction in *A* aufheben. Der Widerstand *W* betrug 0,2055 und war aus zwölf parallel geschalteten nackten Neusilberdrähten von je 0,91 cm Länge hergestellt. Sie sollten möglichst wenig durch den Strom erwärmt werden. Ausserdem war es zum Erzielen einer Stromtheilung in constantem Verhältniss geboten, den Strom schon längere Zeit vor einer Versuchsreihe circuliren zu lassen und ihn während der Messungen nicht dauernd zu unterbrechen, sondern nur rasch zu commutiren.

Es galt weiter, ein leichtes, möglichst erschütterungsfreies Drehen der Inductionswage um eine verticale Axe zu ermöglichen. Das ganze System ruhte zu dem Ende auf einem sehr starken Grundbrett. Von diesem gingen Stricke in die Höhe, welche, erst durch einen rechteckigen Rahmen geführt, sich dann zu einem Stricke vereinigten. Mittelst dieses Strickes konnte der ganze Rollenapparat durch einfaches Verstellen eines hölzernen Hebels gehoben und schwebend erhalten, und ebenso einfach nach erfolgter Drehung wieder zu festem Stande auf seine Filzunterlage niedergelassen werden.

Zur Messung der Inductionsströme diente ein Thomson'sches Zweinadelgalvanometer von Carpentier mit vier Rollen von 5 Ohm Widerstand. Es wurde die Multiplicationsmethode angewandt. Durch Entfernung des dämpfenden Glimmerblättchens liess sich die ballistische Empfindlichkeit bei 1 Secunde Schwingungsdauer für Stromstösse von $0{,}0_2 25$ Mikrocoulomb auf 10 mm Maximalausschlag steigern,

(nach beiden Seiten zusammen), wenn der Scalenabstand 2,85 m betrug. Es lehrten das Bestimmungen mit einem kleinen Erdinductor. Das Potential einer der grossen primären Rollen auf die secundäre berechnet sich bei 15,9 cm Abstand der Mittelebenen aus den Dimensionen zu $117 \cdot 10^6$ cm. Der Widerstand des secundären Kreises betrug im ganzen 45,8 Ohm, und in der That gab die Commutation eines Stromes von 10 Mikroampères in der primären Rolle B durch Multiplication eine Galvanometerschwingungsweite von 10 mm (erster Ausschlag 2 mm) im secundären Kreise.

Sämmtliche in der Figur der Uebersichtlichkeit halben parallel nebeneinander gezeichneten Drähte waren in Wirklichkeit umeinander gedreht und so geführt, dass keinerlei Fernwirkung von ihnen ausging. Der Abstand des Galvanometers von den Rollen betrug 17 m. Selbst bei einer Stärke des primären Stromes von 5 Ampères war in keiner Stellung eine Spur directer Wirkung auf das Galvanometer vorhanden. Aus dem Bereiche der Kugel von 2 m Radius um das Rollensystem waren jegliche Eisentheile (z. B. Nägel) entfernt.

Was nun die Art und Weise der Beobachtung angeht, so wurde an dem Rollensysteme und seiner Umgebung während einer Versuchsreihe durchaus nichts geändert, und die Grösse, um deren Ermittelung bei verschiedenen Orientirungen der Inductionswage es sich handelte, war derjenige Rheostatenwiderstand R_0, bei welchem die Richtung des Galvanometerausschlags in Bezug auf die Richtung der Commutatorbewegung das Zeichen wechselte. Da bei Schwingungsweiten unter 2 mm das Umlegen des Commutators im richtigen Momente schwierig wird, so war R_0 durch Interpolation, resp. Extrapolation zu bestimmen. Es wurden zwei Nachbarwiderstände von R_0 so gewählt, dass die ihnen entsprechenden maximalen Ausschläge γ mehrere Millimeter betrugen. Bis zu 10 mm Ausschlag war die Constanz der Schwingungsweite durch 50 Commutationen immer erreicht. Das Interpolationsverfahren gab zugleich eine fortlaufende Controle der Empfindlichkeit.

Aus den für zwei Richtungen, z. B. Ost und West, gefundenen Werthen von R_0 in Ohm folgte dann der

Bruchtheil, um welchen sich der Inductionscoëfficient jeder der grossen primären Scheiben auf die secundäre Rolle infolge der Drehung von Ost nach West geändert hatte:

$$dM\underset{\text{Ost-West}}{(AB)} = \frac{1}{2}\,\frac{R_{(\text{Ost})} - R_{(\text{West})}}{(R_{(\text{West})} + 8{,}88)^2} \times 0{,}205 \times 0{,}331\,.$$

Es ist 0,2055 der Widerstand der Brückenleitung W in Ohm; 8,88 der Widerstand der Compensatorrolle mit Zuleitungen, 0,3314 ist das experimentell bestimmte Verhältniss der Inductionscoëfficienten $M(D$ auf $A):M(B$ auf $A)$.

Gleich die ersten Vorversuche zeigten, dass sowohl bei ruhig stehenden Rollen, als besonders wenn dieselben bei der nämlichen Orientirung ab und zu gehoben und wieder aufgesetzt wurden, erhebliche Aenderungen von R_0 mit der Zeit statt hatten. Auf die muthmasslichen Gründe dieser Beobachtungsstörungen sei nicht weiter eingegangen. Jedenfalls zeigten dieselben im allgemeinen eine gewisse Stätigkeit, und in diesem Falle konnte ihr Einfluss durch längere Reihen in möglichst kurzen Intervallen aufeinander folgender Messungen bedeutend abgeschwächt werden. Als Beispiel sei eine beliebige Versuchsreihe aus dem Beobachtungshefte herausgegriffen.

7. Juli. Stromstärke 2,3 Amp. Rolle D im selben Sinne wie B wirkend. Mittag.

Zeit der Beobachtung	Richtung der Rolle D nach	R_γ	γ	R_0
11^h 49′	W	270	+ 7	
— 52	—	275	− 3,5	273,3
— 55	O	—	+ 6	
— 57	—	270	+15	278,8
12 8	W	270	+15	280
— 2	—	275	+ 7,5	
Die Rollen erschüttert.				
— 18	W	265	− 4	263,3
— 20	—	260	+ 8,5	
— 23	O	—	+10,5	264
— 24	—	265	− 2,5	
— 26	—	262	+ 8,5	
— 28	—	263	+ 9,5	
— 30	—	265	+ 6	267,7
— 32	—	269	− 3	
— 35	W	—	− 2	267,4
— 36	—	265	+ 8	
— 39	O	—	+14	

Zeit der Beobachtung	Richtung der Rolle D nach	$R\gamma$	γ	R_0
12ʰ 41′	O	270	+ 6	} 273
— 42	—	276	− 4	
— 45	W	—	− 5	273,8
— 47	O	—	− 4	} 273,5
— 49	—	270	+ 8	
— 52	W	—	+11	
— 54	—	276	+ 3	
— 56	—	280	− 8	} 278,5
— 58	—	275	+ 7	
— 60	O	—	+10	280
1 2	W	—	+ 8	279
— 5	O	—	+12	281
— 7	W	—	+11	280

Mittel von R_0 in der Westrichtung $R_{(W)} = 274,4$

„ „ „ „ „ Ostrichtung $R_{(O)} = 273,9$.

Von den übrigen Messungsreihen mögen die Mittelwerthe für R_0 folgen.

Zeit		O	W	N	S		
4. Juni	Mittag	314	310	304,5	304		
5. Juni	Mittag	204	203	196	194		
	6ʰ Abend	270	270	265	261		
	10ʰ Abend	538	548	—	—		
6. Juni	Mittag	436	437	—	—		
7. Juni	Mittag	335	336	330	330		
	Mitternacht	437	438	—	—		
7. Juli	Mittag	273,9	274,4	—	—	SO	NW
	4ʰ Nachmittag	441	435	—	—	471,5	474
	6 Abend	476	478,6	—	—		
	10 Abend	—	—	367,1	365,1	SW	NO
14. Juli	11ʰ Abend	1380	1380	1195	1240	1480	1500
15. Juli	6ʰ Abend	1195	1210	—	—		

Daraus berechnet sich z. B.: } am Mittag $dM_{(\text{Ost-West})}$ $0,30 . 10^{-6}$
Mitternacht „ „ $-0,44 . 10^{-6}$.

Während einer kurzen Beobachtungsreihe gestattete es der Zufall, mit unverzweigtem Strome zu arbeiten.

15. Juli. Mittags.

$R\gamma = \infty$. Empfindl. 1 mm $= 0,88 . 10^{-6}$ $M(A, B)$.

	O	SO	S	SW	W	NW	N	NO
Schwingungsweite	+6,5	+2	−4 −3,5	+4	+5,5 +4	0	+1 −1,5	+6
$\frac{M(BA) - M(BC)}{M(BA)}$	+5,72	+1,76	−3,52 −3,08	+3,52	+4,84 +3,52	0	+0,88 +1,32	+5,81

dM(O—W)	dM(SO—NW)	dM(S—N)	dM(SW—NO)
$+0,77 . 10^{-6}$	$+0,88 . 10^{-6}$	$-1,43 . 10^{-6}$	$-1,14 . 10^{-6}$.

Dass die Einstellungen in der Nordsüdrichtung immer im selben Sinne von denen in der Ostwestrichtung abweichen, aber ohne bei Drehung um 180° das Zeichen zu wechseln, mag seinen Grund in dem magnetischen Einflusse einer gusseisernen Säule gehabt haben, welche sich ein Stockwerk tiefer nach Süden zu von unserem Rollensysteme befand. Im übrigen ist aus den mitgetheilten Zahlen zu schliessen, dass die Induction einer der primären Scheiben auf die Mittelscheibe bei einer Drehung um 180° sich wohl nur um weniger als ein Milliontel ihres Betrages geändert haben kann.

Was folgt daraus für die relative Bewegung der Erde gegen den Lichtäther an ihrer Oberfläche? Sei q die Geschwindigkeit, mit welcher sich zwei coaxiale Inductionskreise in Richtung ihrer Verbindungslinie gegen das umgebende Medium bewegen — die Lichtgeschwindigkeit als Einheit angenommen. — Es wird alsdann die Aenderung des Inductionscoëfficienten des primären auf den secundären Kreis, wenn q in $-q$ übergeht mit Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung $2q\iint(\cos\varepsilon\cos\vartheta/r)\,ds\,ds'$ betragen, wo ϑ der Winkel ist, welchen die Verbindungslinie von ds und ds' mit der Axe bildet. Bezeichnet b den Abstand der koaxialen Drahtkreise — die Radien gleich eins gesetzt — dann reducirt sich das Doppelintegral auf $\iint(\cos\varepsilon\,.\,b/r^2)\,ds\,ds' = 2\pi\int\limits_0^\pi \cos\varphi/(1+b^2/2-\cos\varphi)\,d\varphi$ $= 2\pi^2([2+b^2]/\sqrt{4+b^2}-b)$. Wir entnehmen M aus Maxwell's Tabelle[1]) und erhalten so für unseren Apparat:

$$dM = 2qM\,.\,1{,}33.$$

Nun beträgt aber die Geschwindigkeit der Erde um die Sonne 10^{-4}, die Geschwindigkeit Leipzigs infolge der Rotation etwa $0{,}98\,.\,10^{-6}$. Wenn der in der Einleitung auseinandergesetzte Gesichtspunkt richtig ist[2]), und unser Versuch gleichsam aufgefasst werden kann als die Uebersetzung eines 1852 von Fizeau für strahlende Wärme vorgeschlagenen Versuches[3]) ins electrodyna-

1) Maxwell, Lehrb. d. Elect. u. d. Magn. 2. p. 609.

2) Wenn insonderheit die Anwendung der Neumann'schen Form des electrodynamischen Elementargesetzes auf unsere Versuchsanordnung statthaft ist, was wohl nahe liegt, aber beim heutigen Stande unserer Kenntnisse nicht ohne weiteres behauptet werden kann. Wir kennen zu wenig die Vorgänge im stromdurchflossenen Leiter.

3) Fizeau, Pogg. Ann. 29. p. 652. 1833.

mische, so folgt also aus unseren Zahlen, dass die relative Bewegung des Lichtäthers zur Erde weniger als 1/200 der Geschwindigkeit der Erde in ihrer Bahn um die Sonne beträgt. Auch bei der Rotationsbewegung der Erde um ihre Axe muss der Aether wenigstens zum Theil mitgenommen werden.

Dieses Resultat steht im Einklange mit dem Ergebniss des Michelson'schen Versuches über die relative gegenseitige Bewegung von Erde und Lichtäther.[1]). Es spricht demgemäss für die Grundannahme bei der Stokes'schen Aberrationstheorie, dass der Aether an der Erdoberfläche relativ ruht. Auf die Schwierigkeiten bei Durchführung dieser Hypothese macht besonders Lorentz[2]) aufmerksam. Von Speculationen, wie unser Beobachtungsresultat mit anderweitigen Thatsachen und auf denselben fussenden Anschauungen in Einklang zu bringen wäre, mag jedoch abgesehen werden. Eine Wiederholung der Versuche zu einer anderen Jahreszeit[3]) wird sich nur empfehlen, wenn es gelingen sollte (etwa durch Eingiessen der ganzen Inductionswage in Pech), die Versuchsfehler noch wesentlich zu verringern.

Die Herren Michelson und Morley sprechen die Hoffnung aus, es möchte sich vielleicht in freier Luft auf hohen exponirten Berggipfeln eher eine relative Bewegung des Aethers nachweisen lassen. Die Annahme ist wohl wenig wahrscheinlich. Gäbe es indessen thatsächlich irdische Höhen, bei denen eine namhafte Bewegung des Aethers gegen die festen Theile bestünde, so möchte ich folgenden Versuch vorschlagen. Man bringt eine Marke auf der Bergspitze, (das heisst im Bereiche der Aetherbewegung), mittelst eines am Fusse fest aufgestellten Fernrohres zur Coincidenz mit einem festen Punkte im Thale (etwa dem Fadenkreuzschnittpunkte); es würden dann, mag die Aetherbewegung ein Geschwindigkeitspotential haben oder nicht, im Laufe von 24 Stunden aberrationsartige Verschiebungen der Marke zu erwarten sein.

Phys. Inst. der Univ. Leipzig, im Juli 1889.

---

1) Michelson, Beibl. 5. p. 790 u. 12. p. 469. 1888.

2) Lorentz, Arch. Neerl. 21. p. 112. 1887.

3) Wo der Winkel zwischen der Richtung der Erdbewegung in ihrer Bahn und der Bewegungsrichtung des Sonnensystems sich geändert hat.

VIII. *Ueber die im galvanischen Lichtbogen auftretenden Bandenspectren der Kohle; von H. Kayser und C. Runge.*

(Mitgetheilt von den Herren Verfassern nach den Abhandl. der Berl. Academie 1889.)

---

§ 1. Wenn man im galvanischen Lichtbogen zwischen Kohlenstäben Elemente oder deren Salze verdampft, um ihre Spectra zu untersuchen, so legt sich fast stets über das Metallspectrum eine Reihe von Banden, welche oft in sehr störender Weise die Messung des Linienspectrums erschweren. Jedenfalls ist man gezwungen, sich eine genaue Kenntniss dieser Banden zu verschaffen, um nicht Metalllinien zu übersehen.

Dies war für uns die erste Veranlassung, uns eingehender mit den Banden zu beschäftigen; bald aber traten noch weitere Umstände hinzu, die unser Interesse erhöhten: die Structur der Banden ist eine höchst eigenthümliche und fast bei jeder eine andere. Dabei ist die Lagerung der Linien in vielen Fällen so regelmässig, dass man sich leicht veranlasst fühlt, den gesetzmässigen Zusammenhang zu suchen. Auch der Ursprung der Banden ist noch eine offene Frage; trotzdem über kein anderes Element so viele Untersuchungen ausgeführt sind, wie über Kohle, herrschen über kein anderes noch so viele Zweifel. Endlich ist von hervorragendem Interesse das Auftreten dieser Banden in ausserirdischen Spectren, bei Kometen und bei der Sonne.

§ 2. Ausser dem Linienspectrum wird der Kohle heute allgemein mit Ausnahme von französischen Spectroskopisten ein Bandenspectrum zugeschrieben, welches Flammenspectrum oder Swan'sches Spectrum genannt wird. Es wurde früher, namentlich durch Angström und Thalén und durch Liveing und Dewar dem Kohlenwasserstoff zugeschrieben. Dasselbe besteht aus fünf zusammengesetzten Banden, deren Wellenlängen nach Angström und Thalén und nach Watts sind: 6187—5954; 5633—5425; 5164—5082; 4736—4677; 4 81—4232.[1]) Ausser diesen Banden sind im Kohlenbogen-

1) Die Wellenlängen sind hier wie im Folgenden, wenn nichts ausdrücklich bemerkt ist, in Ångström'schen Einheiten 10^{-7} mm angegeben.

licht noch weitere im Blau, Violett und Ultraviolett vorhanden, welche sehr häufig neben den obigen fünf auftreten. Sie werden namentlich von Liveing und Dewar dem Cyan zugeschrieben, während andere, z. B. Lockyer und H. W. Vogel[1]) sie für ein höherer Temperatur angehörendes zweites Bandenspectrum der Kohle selbst halten. Auch der eine von uns hat diese Ansicht vertreten.[2]) Die Wellenlängen der Banden sind nach Liveing und Dewar: 4600—4500; 4220—4150; 3884—3850; 3590—3550; 3370—3350.

Unsere Untersuchung bezieht sich auf diese Banden, welche wir als Kohlenbanden und als Cyanbanden bezeichnen, ohne mit letzterem ein entschiedenes Urtheil über den Ursprung aussprechen zu wollen. Im galvanischen Lichtbogen treten beide Arten von Banden sehr intensiv auf; nur von der letzten Cyanbande bei 3370 haben wir niemals die geringste Spur wahrnehmen können, sodass wir ihre Existenz im Kohlenbogen bezweifeln müssen. Beobachtet man die sichtbaren Banden, während die Lampe brennt, so sieht man ein eigenthümliches Schwanken der Intensität der beiden Bandenarten: bald sind die Kohlenbanden, bald die Cyanbanden heller; letzteres ist namentlich der Fall, wenn der Bogen zischt. Diese Erscheinung kann zu der Ansicht verleiten, dass man es in der That mit Banden derselben Substanz zu thun hat, wobei je nach der Temperatur die einen oder die anderen die Oberhand haben.[3])

§ 3. Unsere Messungen sind sämmtlich an photographischen Aufnahmen gemacht worden. Wir benutzten ein Rowland'sches Concavgitter von vorzüglicher Qualität; der Krümmungsradius beträgt etwa 3620 mm; es besitzt 568 Linien pro Millimeter, im ganzen etwa 57700. Die Aufstellung war die bekannte nach Rowland's Angabe. Die Aufnahmen geschahen in den ersten vier Ordnungen; zum Theil

1) H. W. Vogel, Verh. d. phys. Ges. zu Berlin. 7. p. 53. 1888.

2) H. Kayser, Lehrb. d. Spectralanalyse p. 249.

3) Ausser den angegebenen Banden sind im gelben und rothen Theil des Spectrums noch unzählige Linien vorhanden; dort liegen auch einige Banden, die nach der Seite der kurzen Wellen ihre Kante haben, und welche H. W. Vogel für die wahren Cyanbanden ansieht. Diesen Theil haben wir, als nicht genügend photographirbar, nicht näher untersucht.

wurde, um das Zusammenfallen der verschiedenen Ordnungen zu beseitigen, vor den Spalt ein Prisma mit gerader Durchsicht gestellt, sodass der Spalt nur von der gewünschten Farbe getroffen wurde. Wir haben wieder hauptsächlich Platten von J. Gaedicke in Berlin benutzt; für den grünen und gelben Theil Eosinsilberplatten von Perutz in München und selbst hergestellte Azalinplatten. Entwickelt wurde nur mit Hydrochinon.

Zur Bestimmung der Wellenlängen haben wir bei einem Theil der Platten über das Kohlenspectrum das Eisenspectrum photographirt. Aus den bekannten Wellenlängen einer Anzahl (10—20) über die ganze Platte vertheilter Eisenlinien wurde der Maassstab solcher Platten mittelst der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt und dann für eine gleiche Anzahl möglichst scharfer und isolirter Kohlenlinien die Wellenlänge berechnet.[1]) Mit Hülfe dieser Linien wurden dann in gleicher Weise die ohne Eisen photographirten Kohlenbanden ausgewerthet. Die Messung der Platten wurde mit der früher beschriebenen Theilmaschine ausgeführt.

§ 4. Die Banden kehren sämmtlich ihre hellste Kante dem rothen Ende des Spectrums zu; jede Bande besitzt mehrere Kanten, 3 bis 7, die nach dem violetten Ende zu schwächer werden. Von jeder Kante geht eine Linienreihe mit wachsendem Abstand und abnehmender Intensität aus; wo diese Reihen aufhören, lässt sich nicht sagen; bei genügender Exposition kann man jedenfalls die von der ersten Kante jeder Bande ausgehende Reihe bis zum Beginn der nächsten Bande verfolgen, sodass keine Stelle des Spectrums von etwa $\lambda = 620\,\mu\mu$ bis $\lambda = 340\,\mu\mu$ frei von Kohlenlinien ist; es sind demnach sicher über 10000 vorhanden.

Die Structur der einzelnen Banden ist verschieden und für jede charakteristisch. Von der ersten Kante aus sind meist Doppellinien oder auch Triplets vorhanden, welche bei abnehmender Wellenlänge zum Theil zu einer Linie verschmelzen. Der Abstand zwischen je zwei Linien einer Reihe nimmt von der Kante an zu von einem sehr kleinen, ein- bis drei hundertstel Ångström'sche Einheiten betragenden

1) Vgl. Kayser u. Runge, Abhandl. der Berl. Acad. p. 22. 1888.

Werthe; er erreicht ein Maximum, bleibt eine Zeit lang constant und scheint dann rasch abzunehmen. Durch das Uebereinanderfallen der von den verschiedenen Kanten ausgehenden Reihen wird das Bild sehr complicirt, sodass es äusserst schwierig ist, die Zusammengehörigkeit der einzelnen Linien zur Reihe herauszufinden. — Eine nähere Besprechung der Banden ist ohne Tafeln[1]) nicht möglich.

§ 5. Es ist schon bemerkt, dass wir von der Ansicht ausgingen, die Cyanbanden seien in Wahrheit Kohlenbanden. Durch einige zu erwähnende Versuche sind wir aber veranlasst worden, diese Ansicht fallen zu lassen. Wir glauben aber allerdings selbst nicht, dass die Frage dadurch entschieden sei; sie ist viel zu schwierig, wie man aus der darüber in Menge vorhandenen Literatur ersieht, welche mit grösster Gewissenhaftigkeit angestellte und doch zu entgegengesetzten Resultaten führende Versuche beschreibt, als dass auf so einfachem Wege eine Entscheidung getroffen werden könnte.

Die Cyanbanden zeigen sich häufig in Geissler'schen Röhren, auch wenn möglichst sorgfältig jede Spur von Stickstoff ausgeschlossen ist, und daraus hat man oft geschlossen, die Banden könnten nur dem Kohlenstoff selbst angehören. Aber Liveing und Dewar wenden gegen diesen Schluss mit Recht ein, dass es bekanntlich fast unmöglich sei, ein Gas ganz zu beseitigen; von den Glaswänden, aus den Electroden entwickeln sich immer wieder Gase, und Spuren von Stickstoff sollen genügen, das Kohlenstoff-Stickstoffspectrum hervorzurufen. Demnach wird kein Versuch beweisend für die Kohlennatur der Banden sein, bei welchem trotz vermeintlicher Ausschliessung des Stickstoffs die Cyanbanden auftreten. Dagegen scheint uns der umgekehrte Versuch, bei welchem bei Abwesenheit von Stickstoff die Cyanbanden verschwinden, beweisend sein zu können für die Zugehörigkeit dieser Banden zu einer Kohlen-Stickstoffverbindung.

Einen solchen Versuch haben wir in folgender Weise ausgeführt: wir haben einen Block von Retortenkohle mit zwei sich senkrecht in der Mitte des Blocks kreuzenden Bohrungen versehen. Durch die eine Bohrung wurden die Kohlen

---

1) Siehe Kayser u. Runge, Abhandl. der Berl. Acad. 1889.

des Lichtbogens isolirt eingeführt, sodass sie gerade in der Mitte des Blocks das Licht erzeugten, welches, durch den dritten Kreuzarm austretend, auf den Spalt fiel. Durch den vierten Kreuzarm endlich konnte dem Bogenlicht ein Gasstrom zugeführt werden. Lässt man nun einen kräftigen Strom von Kohlensäure (aus einer Flasche mit flüssiger Kohlensäure) zuströmen, so sieht man sehr schön die Cyanbande $\lambda = 422\ \mu\mu$ verblassen und nach kurzer Zeit ganz verschwinden. Sobald man den Gasstrom absperrt, ist sie wieder da, und so kann man sie beliebig verschwinden und entstehen lassen durch Oeffnen und Schliessen des Hahnes. Dies wird sich benutzen lassen, um bei Photographie der ultravioletten Elementenspectren die vieles verdeckenden Cyanbanden zu beseitigen. Während die Cyanbande verschwindet, bleiben die Kohlenbanden ganz unverändert oder gewinnen vielleicht etwas an Helligkeit.

Gegen die Beweiskraft dieses Versuches liesse sich vielleicht noch einwenden, dass durch den starken Gasstrom eine so bedeutende Temperaturerniedrigung im Kohlenbogen hervorgebracht werde, dass die höherer Temperatur entsprechenden Banden verschwinden. Wir haben daher einen noch stärkeren Luftstrom durchgeblasen: derselbe lässt in sehr auffallender Weise die Cyanbande heller werden, was sich durch den reichlich zugeführten Stickstoff leicht erklärt.

Wir sehen nicht, wie diese Versuche sich anders erklären lassen, als durch die Annahme, dass die betreffenden Banden wirklich einer Kohlen-Stickstoffverbindung angehören.

§ 6. Zu der Annahme, das Cyanspectrum gehöre in Wahrheit dem Kohlenstoff an, waren wir früher hauptsächlich auch durch den Umstand geführt worden, dass es in ausserirdischen Lichtquellen auftritt.

Die Kometen zeigen bekanntlich meist einige Banden, welche nach den wenig genauen Messungen mit den Kohlenbanden coincidiren und stets mit diesen identificirt worden sind, nur dass man früher diese Banden dem Kohlenwasserstoff zuschrieb. Von dem Kometen II des Jahres 1881 hat Huggins eine Spectralphotographie erhalten, welche die Cyanbanden zeigt, und zwar die Banden bei 422 und 388.

Noch viel auffallender ist indessen das Vorkommen der Cyanbanden im Sonnenspectrum. Lockyer[1]) sprach zuerst aus, dass sich unter den Fraunhofer'schen Linien die Bande 422 $\mu\mu$ finde. Lockyer sieht dieselbe für eine Kohlenbande an, und da ihm ein Bandenspectrum bei der Temperatur der Sonne unwahrscheinlich schien, glaubte er, die Hypothese aufstellen zu müssen, eine Hülle von Kohlendampf umgebe in weiterer Entfernung die Sonne. Später äusserten Liveing und Dewar[2]), die Banden 359 und 337 $\mu\mu$ seien im Sonnenspectrum vorhanden. Endlich haben Trowbridge und Hutchins[3]) angegeben, die Bande 388 im Sonnenspectrum gefunden zu haben.

Da aber Beweise der Zahlenangaben für die Identität der Kohlenbanden mit Fraunhofer'schen Linien bisher nie publicirt worden sind, so haben wir die Cyanbande 388 in der vierten Ordnung unseres Gitters neben das Sonnenspectrum photographirt.

Die Identität der Liniengruppen ist wohl nicht zu bezweifeln; namentlich bei den ersten Kanten ist jede Kohlenlinie im Sonnenspectrum vertreten. Weiterhin werden die Kohlenlinien immer weniger intensiv, und diese schwächeren Linien sind in der Sonne nicht mehr zu sehen. In dem Rowland'schen Sonnenatlas tritt diese Bande ebenfalls deutlich hervor, und die dort abgelesenen Wellenlängen stimmen bis auf die bei der Ablesung zu erreichende Genauigkeit mit den von uns gemessenen überein.

Die Cyanbande 388 $\mu\mu$ ist bei weitem die stärkste aller Cyanbanden; es wäre daher nicht wunderbar, wenn sie allein im Sonnenspectrum zu finden wäre. Es scheinen aber auch die Banden bei 359 $\mu\mu$ und bei 422 $\mu\mu$ im Rowland'schen Sonnenatlas sichtbar zu sein; wenn auch viel schwächer. Ueber die Anwesenheit der Kohlenbanden im Sonnenspectrum kann man nach Rowland's Atlas nicht entscheiden, ausgenommen die Bande bei 516 $\mu\mu$, deren Hauptlinien in ihrer charakteristischen Gruppirung auf dem neuerdings veröffent-

---

1) Lockyer, Proc. Roy. Soc. **27.** p. 409. 1878.

2) Liveing u. Dewar, Proc. Roy. Soc. **30.** p. 152. 1880.

3) Trowbridge u. Hutchins, Proc. of the Amer. Ac. **33.** p. 10, und Amer. Journ. of Sc. **34.** p. 345. 1887.

lichten zweiten Rowland'schen Sonnenatlas, wenn auch sehr schwach und ein wenig verwaschen, so doch deutlich genug auftreten, um ihre Identität sehr wahrscheinlich zu machen.

Wir haben somit die merkwürdige Thatsache, dass in der Sonne nicht nur ein Bandenspectrum existirt, sondern das Spectrum einer Verbindung, welche schon bei einigen Tausend Grad dissociirt wird, was sich mit den üblichen Annahmen über die hohe Temperatur der Sonne schwer vereinen lässt. Andererseits ist das Kohlenstoffmolecül, wie die Veränderlichkeit der Atomwärme zeigt, ein variables Gebilde, und es wäre möglich, dass noch bei sehr hoher Temperatur eine Kohlen-Stickstoffverbindung existirt, welche wir nicht kennen, deren Spectrum die Cyanbanden sind. Mit diesem Namen soll ja selbstverständlich nicht gesagt sein, dass die Banden wirklich dem Cyangase angehören. Lockyer's Hypothese über den Ort, wo diese N-Verbindung sich finden soll, hebt die Schwierigkeit keineswegs, sondern setzt nur eine andere an ihre Stelle; denn durch welche Kräfte soll das schwerere Cyangas sich über dem Wasserstoff befinden, welchen man sonst in Verbindung mit anderen hypothetischen Stoffen in der äussersten Schicht der Sonnenatmosphäre annimmt?

§ 7. Die Bande bei 3883 zeigt eine so regelmässige Lagerung der Linien, dass sich der Gedanke sofort aufdrängt, das Gesetz, nach dem sie gelagert seien, müsse sich finden lassen. Die Wellenlängen aller Linien sind so genau bestimmt — bis auf etwa $0{,}0_4 1$ ihrer Grösse —, dass hier wohl zum ersten mal die Möglichkeit vorliegt, genauer ein Gesetz auf seine Richtigkeit zu prüfen.

Von Hrn. Deslandres sind Gesetze angegeben worden[1]), nach welchen die Linien der Bandenspectren von Stickstoff, Kohle, Kohlenoxyd, Cyan und Jod näherungsweise angeordnet sein sollen. Diese Gesetze sind:

1) Jede Bande bestehe aus einer oder mehreren „identischen" Serien, d. h. man erhält die Schwingungszahlen der Linien jeder Serie der Bande, wenn man zu den Schwingungszahlen der Linien einer Serie eine Constante hinzufügt.

---

1) Deslandres, Compt. rend. **103.** p. 375. 1886; **104.** p. 972. 1887.

2) Innerhalb einer Serie bilden die Differenzen von je zwei aufeinander folgenden Schwingungszahlen eine arithmetische Progression; gibt man der Kante die Ordnungszahl 0, und den folgenden Linien der Reihe nach die Ordnungszahlen 1, 2, 3 ..., so sei die Schwingungszahl der $n$ten Linie gegeben durch $1/\lambda_n = a + bn^2$, wo a die Schwingungszahl der Kante, b die Differenz zwischen der Schwingungszahl der ersten Linie und der der Kante ist.

3) Die verschiedenen Banden desselben Spectrums seien so verbunden, dass die ersten, zweiten u. s. w. Kanten aller Banden einer Gleichung von ähnlicher Form folgen, wie die Gleichung einer Serie: $1/\lambda = A + Bn + Cn^2$, wo A, B, C Constanten sind, und für n aufeinander folgende Werthe der Zahlenreihe einzusetzen sind.

Wir haben diese Angaben an unseren Messungen auf ihre Richtigkeit geprüft, aber sie nur in verschiedenem Grade angenähert richtig gefunden.

Das erste Gesetz lässt sich an der Bande bei 3883 prüfen; sie besteht vermuthlich aus fünf Serien, die sich übereinander lagern. Von diesen haben wir die drei ersten herausgesucht.

Es zeigt sich, dass die Schwingungszahlen der zweiten Serie merklich dichter folgen, als die der ersten Serie, die Schwingungszahlen der dritten Serie wieder dichter, als die der zweiten, während sie nach Deslandres die gleiche Vertheilung zeigen sollten. Der Unterschied der Schwingungszahlen der 0. und 50. Linie nimmt von der ersten zur dritten Serie um etwa 15 Proc. ab.

Eine bessere Uebereinstimmung haben wir bei dem zweiten Gesetz von Deslandres: $1/\lambda_n = a + bn^2$ gefunden. Die ersten 60 bis 70 Linien jeder Serie sind durch diese Formel darstellbar mit etwa der Beobachtungsgenauigkeit. Verfolgt man indessen die Linien noch weiter — und wir haben die erste Serie bis zur 168. Linie mit Sicherheit erkennen können —, so weichen die beobachteten Werthe bald sehr stark von den berechneten ab. Diese Abweichungen der Formel kann man durch Hinzufügung weiterer Glieder corrigiren, welche höhere Potenzen von n enthalten. Führt man so zu den zwei Constanten der Deslandres'schen Formel

noch drei weitere Constanten ein, so kann man wieder eine hinreichende Uebereinstimmung mit den beobachteten Werthen erreichen. Dabei scheint es auf eins herauszukommen, ob man nur Glieder mit geraden Potenzen von n oder auch solche mit ungeraden hinzunimmt. Durch die hinzutretenden Constanten verliert die Formel an Werth einmal, weil sie weniger einfach wird, und zweitens, weil mit jeder neuen Constante die alten zwischen immer weiteren Grenzen schwanken können, ohne die Werthe der Formel erheblich zu ändern.

Zwei weitere Mängel dieser Formel sind die folgenden. Für die letzten Linien, etwa von $n = 160$ an, genügt die Formel doch noch nicht, es tritt eine entschiedene Abweichung der berechneten Werthe von den beobachteten hervor, zu deren Beseitigung man noch ein Glied mit einer weiteren Constante einführen müsste. Ein zweiter auffallender Umstand macht sich am Anfang der Serie bemerklich: es treten hier nämlich im Gange der Serie eine Anzahl von Linienpaaren auf, von denen die weniger brechbare erheblich stärker ist. Die Formel gibt aber jedesmal die schwächere Linie.

Die Doppellinien am Anfang einer Serie kommen mehrfach vor. Sie finden sich auch bei der zweiten und dritten Serie der Bande 388 $\mu\mu$, bei der ersten Serie der Bande bei 422 $\mu\mu$ und auch bei den Gruppen A und B des Sonnenspectrums. Liveing und Dewar bemerken daher mit Recht, dass dies eine charakteristische Erscheinung vieler Banden sei.[1])

Wir haben uns bemüht, eine bessere Formel zu finden, welche bei weniger Constanten dieselbe Uebereinstimmung mit den Beobachtungen gibt, wie die ganze Function fünften Grades von n.

Der Ausdruck:

$$\frac{1}{\lambda} = a + b e^{cn} \sin(dn^2),$$

schliesst sich mit vier Constanten ebenso gut an, für die letzten Linien sogar besser. Wir glauben aber, dass auch in dieser Formel, trotz ihrer bemerkenswerthen Uebereinstimmung

1) Liveing u. Dewar, Phil. Trans. 179. 1888.

stimmung, das wahre Gesetz nicht entdeckt ist. Dasselbe wird sich wohl nur aus theoretischen Betrachtungen folgern lassen, und dann werden unsere Messungen zur Prüfung desselben dienen können.

Nach dem dritten Gesetz von Deslandres soll man aus den Kanten dreier Banden die Kanten der anderen Banden berechnen können. Wir finden auf diese Weise durch Rechnung aus unseren Beobachtungen der drei Cyanbanden bei 422, 388, 359 $\mu\mu$, dass die ersten, zweiten und dritten Kanten anderer Cyanbanden liegen sollen bei:

ber.	beob.	Beobachter	ber.	beob.	Beobachter
4595,97	4600	Watts	3340,17	3370	Liveing u. Dewar
4571,80	4574		3333,71	—	
4551,41	4550		3330,56	3350	

Ebenso finden wir durch Rechnung aus unseren Beobachtungen der Kohlenbanden bei 563, 516, 474 $\mu\mu$:

ber.	beob.	Beobachter	ber.	beob.	Beobachter
6148,32	6178	Ångström	4349,00	4381,93	Kayser
6085,46	6119	u. Thalén	4340,09	4371,31	u. Runge

Danach muss man zugeben, dass in Deslandres' drittem Gesetz eine Annäherung an die wirkliche Vertheilung der Banden enthalten ist. Aber auch aus dieser angenäherten Form, welche ja Deslandres bei allen untersuchten Bandenspectren bestätigt hat, kann man schon den wichtigen Schluss ziehen, dass die beiden Arten von Banden wirklich so zusammengehören, wie wir sie zusammengestellt haben, dass also speciell die Bande 438 $\mu\mu$ eine Kohlenbande, keine Cyanbande ist. Liveing und Dewar haben sie früher zu Cyan gerechnet, später aber[1]) ihre Ansicht geändert. H. W. Vogel rechnet sie noch zu den Cyanbanden.

§ 8. Die Wellenlängen der Kanten sind nach unseren Messungen, wenn den D-Linien die Wellenlängen zu Grunde gelegt werden: $D_1 = 5890{,}125$, $D_2 = 5896{,}080$:

1) Liveing u. Dewar, Proc. Roy. Soc. **34.** p. 418. 1883.

I. Kohlenbanden.

	Zweite Bande	Dritte Bande	Vierte Bande	Fünfte Bande
1. Kante	5635,48	5165,30	4737,18	4381,93
2. "	5585,50	5129,36	4715,31	4371,31
3. "	5540,86	—	4697,57	4365,01
4. "	—	—	4684,94	—

II. Cyanbanden.

	Zweite Bande	Dritte Bande	Vierte Bande
1. Kante	4216,12	3883,55	3590,48
2. "	4197,24	3871,54	3585,95
3. "	4180,98	3861,86	3584,06
4. "	4167,77	3855,06	—
5. "	4156,17	—	—
6. "	4152,88	—	—

Hannover, im Juni 1889.

IX. *Ueber die Phosphorescenzen des Kupfers, Wismuths und Mangans in den Erdalkalisulfiden;*
von Virgil Klatt und Philipp Lenard.

(Hierzu Taf. I Fig. 7—8.)

1. Es ist bekannt, dass die phosphorescirenden Sulfide der Erdalkalien unter allen anderen ähnlichen Körpern das längste helle Nachleuchten besitzen. Die Bereitungsweisen solcher Phosphore wurden ausführlich von Ed. Becquerel[1]) und Forster[2]) angegeben, und ersterer studirte auch ihre Eigenschaften.

Nach diesen Vorschriften hatten wir vor Jahren begonnen, Versuche über Bereitung phosphorescirender Sulfide zu machen. Wir verwendeten dabei, wie die Genannten, lange Zeit hindurch Kalk-, Strontian- und Barytminerale und auch käufliche Salze als Ausgangsmateriale, und führten diese auf den verschiedenen möglichen Wegen — immer, wie es

1) Ed. Becquerel, La lumière. 1. p. 214 u. f. 1867.

2) Forster, Pogg. Ann. 133. p. 94 u. 228. 1868.

nöthig ist, bei hoher Temperatur — in die Sulfide über, welche dann in vielen Fällen phosphorescirten. Der Erfolg — und dann auch die Farbe — hing selbst bei durchaus identischer Bereitungsweise ganz von der Herkunft der verwendeten, anscheinend gleichen Kalk-, Baryt- oder Strontianverbindungen ab; also von Umständen, die man nicht kannte.

Wir wollen hier mittheilen, was wir bezüglich derselben bisher feststellen konnten, und uns hauptsächlich auf die Kalkphosphore beschränken.

2. Man schrieb den Haupteinfluss auf die Helligkeit und Farbe der Phosphorescenz solcher Sulfide deren physikalischer Structur zu, welche sich jedoch genauer Controle entzieht, und daher nicht immer wieder in genau derselben Weise herstellbar ist; — so erklärte man sich[1]) die Unbestimmtheit der Lichtemission.

Wir führen als Beispiele hierzu einige bei unseren nach Becquerel angestellten Mineralversuchen gemachte Beobachtungen an; sie werden in dem später Folgenden ihre einfache Erklärung finden. Klare Doppelspathkrystalle, fein pulverisirt und mit Schwefel geglüht, gaben einen schwach grün leuchtenden Phosphor. Wurde der Doppelspath in Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Ammoniak wieder ausgefällt und gut gewaschen, so erhielten wir beim Glühen mit Schwefel eine orangegelb leuchtende Masse, während die Lösung des Spathes in Salpetersäure unter sonst gleicher Behandlung grünlichgelbe Phosphorescenz lieferte. Sehr reine farblose Aragonitkrystalle (bei welchen man nun wieder andere physikalische Structur annehmen konnte, als bei den kohlensauren Kalken der drei vorhergehenden Versuche) gaben auf keine Weise, in Sulfid übergeführt, bemerkenswerthe Phosphorescenz.

Im allgemeinen lag die Phosphorescenzfarbe der aus verschiedenen Kalken auf verschiedenen Wegen dargestellten Sulfide in den Nuancen zwischen bläulichgrün und gelblichgrün bis gelb; andere Farben waren selten und höchst unsicher zu erzielen. Wir waren indessen im Stande, diese Phosphorescenzen durch erneutes Glühen mit verschiedenen

1) Vgl. Becquerel, l. c. p. 214 u. f. u. Lommel, Wied. Ann. 30. p. 474. 1887.

Zusätzen nicht nur noch bedeutend heller zu machen, sondern auch ihre Farbe abzuändern. Im weiteren wird von diesen Zusätzen noch die Rede sein, wir führen hier nur eine der Regelmässigkeiten an, die wir bezüglich ihrer Wirkung bei den Veruchen mit Kalkleuchtsteinen bemerkt hatten. War nämlich die Phosphorescenz des Schwefelcalciums ohne Zusatz grün mit gelblicher Nuance, so konnte sie durch erneutes Glühen mit Zusatz von irgend einem Chlorid (K, Na, NH_4, Ca, Sr, Ba) in Orange übergeführt werden. War sie dagegen grün mit bläulicher Nuance, so wurde sie durch Zusatz eines Chlorides Rosa bis Purpur oder Lavendelviolett. Man sieht, dass grüne Phosphorescenz durch Glühen mit den Chloriden zum Verschwinden gebracht werden konnte. Durch Zusätze von schwefelsauren, schwefligsauren, unterschwefligsauren oder phosphorsauren Salzen wurde sie dagegen verstärkt. Die mit Chloridzusätzen erhaltene violette Phosphorescenz ist nicht identisch mit der blauvioletten der Balmain'schen Leuchtfarbe, die später im Handel erschien, obgleich dieselbe auch ein Kalkphosphor ist u. s. w.; wir konnten ein solches Blauviolett mit keinem Kalkmineral erhalten.

3. Die Berücksichtigung der physikalischen Structur der Sulfide lieferte uns keinen einzigen sicheren Anhaltspunkt zu einem Zusammenhang mit der Lichtemission, und wir erhielten einen solchen erst, als wir auf die chemische Zusammensetzung des verwandten Materials aufmerksamer wurden. Obgleich wir nämlich oft aus Materialien, die man für sehr rein halten musste, ziemlich helle Phosphore darstellen konnten, fiel es doch auf, dass es nicht die reinsten Substanzen waren, welche die hellste Phosphorescenz lieferten. Wir begannen daher, einige der Minerale, die besonders helle Leuchtsteine ergaben, chemisch zu prüfen. Ein skalenoëdrischer Kalkspath, der, auf verschiedenen Wegen in das Sulfid verwandelt, sich durch besonders helle, grüne Phosphorescenz auszeichnete, ergab bei der Analyse unter sehr kleinen Spuren anderer Metalle auch eine Spur Kupfer. Möglicherweise hatte dies die grüne Phosphorescenz verursacht. Wir fällten daher aus einer grösseren Menge Kalk die Metalle aus und stellten aus dem so gereinigten Kalk wie vorher Schwefelcalcium dar. Nun phosphorescirte es

nur sehr schwach. Dieselbe Reinigung wiederholten wir mit anderen Materialien, und in keinem Falle waren nach derselben die hellen Phosphorescenzen wieder zu erhalten. In der Annahme, dass die grüne Phosphorescenz unseres skalenoëdrischen Kalkes durch das in ihm hauptsächlich enthaltene Kupfer bedingt sei, bestärkte uns die damals veröffentlichte Untersuchung der Balmain'schen Leuchtfarbe durch Verneuil, welcher fand[1]), dass deren blaue Phosphorescenz durch kleine Mengen Wismuth im Schwefelcalcium bedingt werde.

Wir schlugen nun den entgegengesetzten Weg ein und gingen von vorher besonders gereinigtem Kalk aus, um ihn unter Zusatz verschiedener Metallverbindungen in Sulfid zu verwandeln und dabei ergaben sich ausser Wismuth auch Kupfer und Mangan als in hohem Grade im Schwefelcalcium Phosphorescenz erregende Metalle.

Wir reinigten uns den zu diesen Versuchen mit Metallzusätzen nöthigen Kalk, indem wir eine Lösung von salpetersaurem Kalk (Carraramarmor oder Kalkspath in Salpetersäure gelöst, sodass ein Theil ungelöst zurückblieb, und filtrirt) mit einer kleinen Menge Schwefelammon versetzten, filtrirten, die Lösung auskochten und kochend (damit der Niederschlag möglichst fein zertheilt sei) mit kohlensaurem Ammoniak ausfällten. Der gewaschene kohlensaure Kalk wurde zu Oxyd gebrannt, weil die Umwandlung von Oxyd zu Sulfid beim Glühen mit Schwefel leichter und vollständiger vor sich geht als von Carbonat. Das so erhaltene Sulfid gab, wie schon gesagt, bei wiederholten Controlversuchen (ohne Metallzusätze) auch mit Zusatz von unterschwefligsaurem oder phosphorsaurem Natron geglüht, nur ganz schwaches Leuchten; wenn es nach Belichtung am Sonnenlicht rasch in das dunkle Zimmer zurückgezogen wurde; war die Farbe unterscheidbar, so war sie ein schwaches Grün.[2])

1) Verneuil, Compt. rend. **103.** p. 600. 1886.

2) Vgl. Verneuil, Compt. rend. **104.** p. 501. 1887, der bei der Darstellung des Wismuthphosphors auch von gereinigtem Kalk ausging und auch die Wirkung verschiedener Zusätze studirte. Ebenso vgl. Ed. Becquerel. Compt. rend. **107.** p. 892. 1888.

Die Quantitäten von Metallen, welche nöthig sind, um jene schwache Phosphorescenz sehr hell werden zu lassen, sind, wie man sehen wird, so gering, dass ihnen gegenüber die meisten chemischen Trennungsmethoden äusserst unvollkommen erscheinen, und es ist daher sehr schwer, direct zu untersuchen, ob vollkommen reines Schwefelcalcium überhaupt phosphorescirt. Aus demselben Grunde gaben uns auch sorgfältig ausgeführte Analysen[1]) von Materialen, welche gewisse Phosphorescenzen besonders schön zeigten, nicht immer brauchbare Anhaltspunkte über die Metallspuren, welche hier etwa wirksam waren. Bei solchen Analysen wurde derart verfahren, dass aus der Lösung der zu untersuchenden Substanz, ebenso aus der von den Schwefelwasserstoffmetallen und von den Schwefelammoniummetallen befreiten Lösung Schwefelcalcium dargestellt wurde und die Phosphorescenzspectren dieser drei Präparate miteinander verglichen wurden. Es zeigte sich dann (bei Anwendung eines langsam rotirenden Phosphoroskopes), dass durch das Ausfällen der einzelnen Metallgruppen eine oder die andere der Banden im Spectrum schwächer geworden war, und es war daraus zu schliessen, dass die betreffende Bande zu einem Metalle der betreffenden Gruppe gehörte. Zum vollkommenen Verschwinden waren die Banden durch die Ausfällungen nicht zu bringen, es blieb immer eine stärkere Bande im Blaugrün und mitunter noch eine schwächere im Orange übrig; sie erschienen schwach im Phosphoroskop, stark jedoch im Bereiche der Kathodenstrahlen in evacuirten Röhren. Nun wird von diesen Banden die erste, blaugrüne, durch Kupfer, die zweite, im Orange, durch Mangan ausserordentlich verstärkt, wie unsere mitzutheilenden Versuche zeigen, sodass sich ihr Auftreten in unserem gereinigten Kalksulfide durch das Vorhandensein der Spuren dieser Metalle erklärt, welche der gewöhnlichen chemischen Analyse entgehen; und kein Hinderniss ist vorhanden, anzunehmen, dass die Phosphorescenz dieser Leuchtsteine ebenso wenig dem Schwefelcalcium zuzuschreiben ist, als z. B. die Fluorescenz einer Eosinlösung dem lösenden Alkohol.

---

1) Wir verdanken die Ausführung solcher Analysen Hrn. Dr. O. Pavel in Heidelberg.

Ausführliche Untersuchungen über andere phosphorescirende Substanzen mit ähnlichen Ergebnissen verdanken wir Lecoq de Boisbaudran. Er brachte eine Reihe nicht oder nur schwach phosphorescirender, sehr reiner Carbonate und Sulfate durch Zusatz kleiner Mengen von Mangan oder Wismuth zu heller Phosphorescenz; ebenso Calciumoxyd durch Kupfer u. s. f.[1]) Auch hat Lecoq in einer sehr sorgfältigen Untersuchung gefunden, dass die rothe Phosphorescenz der Thonerde nicht dem reinen Aluminiumoxyd, sondern den vorhandenen Spuren von Chromoxyd entstammt.[2]) Je mehr er die Thonerde reinigte, desto mehr verschwand die Phosphorescenz. In welch' geringer Menge das Chrom schon wirksam ist, kann man daraus entnehmen, dass Lecoq, als er die Lösung der sehr reinen Thonerde einige Tage in böhmischem Glas stehen liess, er aus derselben schon wieder Thonerde mit schwach rother Phosphorescenz erhielt. Es muss indessen hinzugefügt werden, dass es Crookes, der sich, wie bekannt, seit langer Zeit mit solchen Untersuchungen beschäftigt, nicht gelang, durch Reinigung der Thonerde deren rothe Phosphorescenz auch nur zum Abnehmen zu bringen.[3]) — Das Leuchten der phosphorescirenden Sulfate, Carbonate und Oxyde dauert unvergleichlich viel kürzer als das der Erdalkalisulfide.

4. Wir begnügten uns bei unseren Versuchen mit Schwefelerdalkalien mit dem Grade der Reinheit, den wir durch die erwähnte analytische Behandlung erhielten. Denn um zu constatiren, ob ein zugesetztes Metall wirksam sei oder nicht, benutzten wir blos die einfache Beobachtung nach Zurückziehen des belichteten Präparates in das dunkle Zimmer, und dabei resultirten in der That so helle Phosphorescenzen, dass dagegen die des gereinigten Schwefelcalciums ganz zu vernachlässigen war.

Folgendes sind die Ergebnisse der Versuche mit Metall-

---

1) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **103.** p. 468 u. 629. 1886; **104.** p. 1680. 1887; **105.** p. 45, 206 u. 1228. 1887; **106.** p. 452, 1386, 1708 u. 1781. 1888.

2) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **103.** p. 1107. 1886; **104.** p. 330, 478, 554 u. 824. 1887.

3) Crookes, Nature. **39.** p. 542. 1889.

zusätzen, welche ausserordentlich hell und anhaltend nachleuchtende Phosphore lieferten. Dieselben besitzen im Vergleich mit den aus Substanzen von zufälliger Zusammensetzung (Mineralien) erhaltenen reinere und gesättigtere Farben und sind immer wieder in derselben Beschaffenheit herstellbar.

Kupfer in Schwefelcalcium. Blaugrüne Phosphorescenz. Im Spectrum eine breite Bande mit dem Maximum $\lambda = 511.10^{-6}$ mm (etwa $b\,^1/_4$ F.). Schon ein Kupferzusatzäquivalent mit $^8/_{100\,000}$ CuO auf 1 Theil angewandtes CaO gibt sehr helle Phosphorescenz. (Bei dieser grossen Empfindlichkeit darf es nicht verwundern, dass die Bande des Kupfers auch in dem gereinigten Materiale erschien.) Fügt man mehr und mehr Kupfer hinzu, so nimmt die Intensität der Phosphorescenz wieder ab; $^3/_{10000}$ CuO geben noch eine weisse, gut leuchtende Masse; grosse Kupferzusätze machen das Sulfid missfarbig und wenig leuchtend. Es war eine allgemein immer wiederkehrende Beobachtung, dass schmutzig weiss gefärbte Massen unter keinen Umständen gut phosphorescirten; die hellstleuchtenden Präparate waren meist fast weiss, und besassen nur eine zarte Färbung, die hier beim Kupfer-Kalk-Phosphor eine sehr schwach hellbläulichgrüne ist.

Es ist jedoch das Vorhandensein gewisser Zusätze nöthig, um die Phosphorescenz des Kupfers nach Belichtung an der Sonne, selbst im Phosphoroskop (etwa $^1/_{300}$ Secunden nach der Belichtung) hell erscheinen zu lassen; ohne diese Zusätze wurde sie nur durch die Kathodenstrahlen stark erregt. Als sehr passende Zusätze fanden wir für Kupfer-Kalk-Leuchtsteine 0,1 schwefelsaures Natron oder, fast ebenso gut wirkend, unterschwefligsaures, schwefligsaures oder phosphorsaures Natron (NaH_2PO_4). Die Mengenangaben beziehen sich immer auf einen Gewichtstheil angewandten Kalk. Durch diese Zusätze wird der Ort des Maximums im Phosphorescenzspectrum nicht geändert, nur dessen Intensität sehr vermehrt.

Wir wollen hier als ein Beispiel auch für die übrigen Phosphore die Bereitungsweise eines solchen Kupferleuchtsteins genauer angeben. Eine Portion (3 g) des gereinigten Kalkes wurde

mit etwa $^1/_3$ Volumen Schwefelblumen verrieben und hierzu, in etwas Alkohol vertheilt, die abgemessene Menge der Kupferlösung gesetzt; sie war hier, wie auch bei den anderen Metallen, eine salpetersaure. Das breiige Gemenge wurde in einen Porzellantiegel eingetragen, bedeckt und über der Bunsenflamme so lange erhitzt, bis die Reaction vollendet und der überflüssige Schwefel abgebrannt, also die Masse weiss geworden war. Sie ist nun leicht zerreiblich und kann mit einem der erwähnten Zusätze vermengt werden, worauf sie noch eine Zeit lang stärker geglüht wird, was wir im Platintiegel und Hempel'schen Ofen ausführten (Dauer hier etwa 20 Minuten). Es ist das schliessliche Erhitzen zu starker Rothgluth nöthig, um die Phosphorescenzen sich hell entwickeln zu lassen; dasselbe darf jedoch auch nicht zu lange fortgesetzt werden, da sonst das Calciumsulfid schwefelärmer wird. (Dagegen hilft erneutes Glühen mit Schwefel, was auch durch Liegen an der Luft verdorbene Leuchtsteine wieder herstellt.) Nach dem Glühen mit dem Zusatz ist die Masse härter und mehr oder weniger zusammengebacken.

Sowie aber die angegebenen Zusätze die Phosphorescenz des Kupfers sehr befördern, so gibt es auch andere, welche sie vernichten, und dies thun die Chloride (der Alkalien und Erdalkalien). Glüht man einen Kupferleuchtstein mit Zusatz von Chlorammon z. B., so verliert er den grössten Theil der Phosphorescenz. Dies rührt sehr wahrscheinlich davon her, dass die geringen Spuren von Kupfer sich als Chlorid verflüchtigen. Wir bemerkten öfters beim Erhitzen von Kupferleuchtsteinen mit Chloriden, dass die oberen Parthien im Tiegel die grüne Phosphorescenz schon verloren hatten, während sie die unteren noch besassen, und dass erst lange anhaltendes Glühen die grüne Phosphorescenz ganz zum Verschwinden brachte.

Wir reihen hieran gleich zwei andere Phosphorescenzen des Kupfers: im Strontium- und Bariumsulfid.

Kupfer in Schwefelstrontium. Phosphorescenz intensiv gelbgrün mit einem Maximum bei $\lambda = 537 . 10^{-6}$ mm ($D^5/_6 E$). Da die Umsetzung in das Sulfid bei Strontium mit mehr Energie erfolgt, als bei Calcium, gingen wir vom

Carbonate aus. $^1/_{16000}$ CuO gab gute Resultate (die Mengen auf ein Theil Strontiumcarbonat bezogen). Mehr Kupfer lässt die Masse grau werden und nur schwach leuchten. Als sehr wirksamen Zusatz verwandten wir Fluorcalcium (farblose Flussspathkrystalle), etwa 0,03 Theile. Die Strontium-Kupferleuchtsteine sind mehr gelbgrün gefärbt, als die Kalk-Kupferphosphore. Chloride vermindern auch hier beim Glühen die grüne Kupferphosphorescenz sehr, eben dasselbe thun alle versuchten Bromide, Jodide, auch Cyankalium. Es blieb jedoch, nachdem bei hinreichend starkem und langem Erhitzen das Grün verschwunden war, ein schwaches Blau übrig, dessen Ursprung wir noch nicht verfolgen konnten.

Kupfer in Schwefelbarium. Phosphorescenz intensiv tiefroth. Rothe Bande mit dem Maximum $\lambda = 645 . 10^{-16}$ mm ($C^1/_6 D$). Auch hier gingen wir vom Carbonat aus. Die Intensität der Phosphorescenz nahm zu, bis wir $^1/_{16000}$ CuO zugesetzt hatten, aber selbst die dreifache Menge gab noch stark leuchtende Massen, deren Farbe ein desto tieferes Gelbroth ist, je mehr Kupfer sie enthalten; diese Phosphore leuchten selbst dann noch, wenn die Farbe eine bräunliche ist. 0,05 schwefelsaures Kali oder Natron, ebenso 0,03 Fluorcalcium erwiesen sich als sehr gute Zusätze, ohne welche auch hier die Phosphorescenz verhältnissmässig nur schwach ist. Chloride lassen die Kupferphosphorescenz verschwinden; statt der rothen Phosphorescenz erscheint dann eine gelbe. Wir konnten jedoch noch nicht entscheiden, welchem ausser dem Kupfer hier noch etwa vorhandenen Metalle sie zukommt; die Reinigung des Bariums und auch des Strontiums scheint schwieriger zu sein, als die des Calciums.

Wismuth in Schwefelcalcium. Blaue Phosphorescenz. Im Spectrum eine Bande mit dem Maximum bei $\lambda = 455 . 10^{-6}$ mm (ca. $F^6/_{10}\, G$), ausserdem eine zweite, mit der des Kupfers übereinstimmende Bande mehr oder weniger hell zu sehen, die indessen kurz nach Aufhören der Belichtung verschwindet, während die erstere lange anhält. (Dass die Kupferbande erscheint, war zu erwarten, da sie auch unser Kalk ohne Wismuthzugabe schon zeigte.) Ein Zusatz von salpetersaurem Wismuth, äquivalent mit $^{13}/_{10000}$ Bi_2O_3, gab das Maximum der Wirkung, und es ist also hier

die Empfindlichkeit bedeutend geringer, als bei Kupfer. Auch die Phosphorescenz des Wismuths erscheint nur sehr schwach ohne passenden Zusatz, selbst im Bereich der Kathodenstrahlen. Hat man zu dem Gemenge des Kalkes und Schwefels Wismuth zugesetzt und durch Glühen in Schwefelcalcium verwandelt, so ist die Masse graulich und demzufolge helle Phosphorescenz auch nicht zu erwarten. Setzt man nun etwa 0,1 Theil schwefligsaures Natron zu und glüht wieder (etwa 40 Minuten im Hempelofen), so erhält die Masse eine hell schwefelgelbe Farbe (noch heiss ist sie tief gelb gefärbt) und zeigt die tief blaue, dem Wismuth eigenthümliche Phosphorescenz. Dieselbe ist so stark, dass dieser Phosphor, an das helle Tageslicht gebracht, alsbald seine gelbe Farbe zu verlieren scheint, indem sie durch das blaue Phosphorescenzlicht zu grauweiss ergänzt wird. Bewegt man das Pulver, so kommen unbelichtete Theile an die Oberfläche, welche wieder eine Zeit lang gelb erscheinen. Die Balmain'sche Leuchtfarbe ist, wie schon vor uns Verneuil[1]) gefunden hatte, mit dessen Resultaten die unserigen übereinstimmen, auch ein Wismuth-Kalkphosphor. Grössere Mengen Wismuth geben nur graue Massen, die nicht leuchten. Wie schwefligsaures Natron wirken auch unterschwefligsaures, schwefelsaures und phosphorsaures Natron als gute Zusätze, und dieselben können auch schon vor dem ersten Glühen zugesetzt werden. Chloride vernichten auch die Wismuthphosphorescenz, was durch die Flüchtigkeit des Wismuthchlorids erklärlich ist.

Mangan in Schwefelcalcium. Gelbe Phosphorescenz. Das Spectrum besteht aus einer sehr hellen Bande im Roth und Gelb, deren Maximum bei $\lambda = 611 . 10^{-6}$ mm ($C\,{}^2/_3\,D$) liegt, ausserdem ist auch hier die Kupferbande schwach sichtbar, verschwindet jedoch im Nachleuchten sehr rasch, sodass blos die helle Manganbande allein zurückbleibt. Mangan kann in ziemlich grossen Mengen zugesetzt werden, ohne dass die Phosphorescenz darunter leidet. Sie nimmt an Intensität zu, bis zu einem Gehalt an MnO von ${}^3/_{100}$. (Statt Manganonitrat versuchten wir auch, Sulfat, Chlorid, auch

1) Verneuil, l. c.

übermangansaures Kali zuzusetzen, die Phosphorescenz war immer dieselbe.[1])) Auch die Manganphosphore bedürfen eines Zusatzes, um intensiv zu leuchten. Wir verwandten 0,2 Thle. schwefelsaures Kali; fast ebensogut wirkt unterschwefligsaures Natron. Zusätze von Chloriden schaden der Manganphosphorescenz nicht, was mit der geringen Flüchtigkeit des Manganchlorides im Vergleich zum Kupfer und Wismuthchlorid in Uebereinstimmung ist; sie lassen die Manganphosphorescenz nur noch gesättigter orangegelb erscheinen, indem sie den vorhandenen Rest von grüner Kupferphosphorescenz entfernen. Die Farbe der Manganphosphore ist fast ganz rein weiss.

5. Nun lässt sich leicht alles das erklären, was von den Mineralphosphoren erwähnt wurde. Jenachdem deren Phosphorescenz vorherrschend gelb oder grün war, zeigten alle Spectren, die wir untersuchten, hauptsächlich stark die Mangan- oder die Kupferbande, ausserdem häufig eine neue violette Bande bei $\lambda = 417 . 10^{-6}$mm ($G\,{}^2/_5\,H$). (Sie liegt also weit mehr nach Violett, als die Wismuthbande, welche wir in keinem Mineralphosphor fanden. — Wismuth ist also in den Kalkmineralien nicht so allgemein verbreitet, wie Kupfer und Mangan. Einmal erhielten wir aus einem kohlensauren Kalke, der einer chemischen Präparatensammlung entstammte, einen Phosphor, der beide Banden gab, die Wismuthbande und die violette). Durch Glühen mit Chloriden musste das Kupfer verflüchtigt werden, also die grüne Phosphorescenz verschwinden, wie es auch der Fall war; jetzt konnten die Phosphorescenzen etwa anderer noch vorhandener wirksamer Metalle zum Vorschein kommen. War die Phosphorescenz schon vor dem Chloridzusatz gelblichgrün, so war ausser Kupfer Mangan vorhanden, und es blieb nach Entfernung des ersteren blos die gelbe Phosphorescenz des letzteren zurück. War das Leuchten vor dem Zusatz bläulichgrün, so verwandelte es sich, wie oben angegeben, nach Entfernen des Kupfers in ein Purpur oder Rosa. Diese Phosphorescenz erklärt sich

1) Ed. Becquerel, La lumière 1. p. 230, machte schon die Beobachtung, dass Braunsteinzusätze die gelbe Phosphorescenz der Kalkleuchtsteine begünstigen.

durch keines der drei wirksam gefundenen Metalle. Die Untersuchung der Spectren mehrerer solcher Präparate zeigte immer ausser der Manganbande noch die erwähnte violette Bande (meist auch schwach die Kupferbande). Diese violette Bande gehört demnach sehr wahrscheinlich einem wie Mangan und Kupfer im Mineralreich sehr verbreiteten Metall mit schwerflüchtigem Chloride an. Wir konnten noch nicht feststellen, welches es ist, und nennen es einstweilen ζ. Es würde, wenn allein im Schwefelcalcium enthalten, demselben eine rein violette Phosphorescenz geben. Interessant ist das erwähnte Verhalten des Doppelspathes, der, unmittelbar mit Schwefel geglüht, grüne (Kupfer-)Phosphorescenz, in Salzsäure gelöst und wieder ausgefällt und gut gewaschen jedoch die gelbe (Mangan-)Phosphorescenz gab — ein Verhalten, das wir bei allen ähnlich behandelten Kalkmineralien ebenfalls beobachteten.[1]) Es hat also Lösen in Salzsäure und Wiederausfällen und Waschen dieselbe Wirkung, wie ein Chloridzusatz, und sie erklärt sich aus dem festen Anhaften von Salzen aus der Lösung an dem ausfallenden kohlensauren Kalke. Diese Salze wirken dann als Zusätze. Ganz ähnlich verhält sich kohlensaures Strontium, welches aus salzsaurer Lösung gefällt, auch die grüngelbe Phosphorescenz des Kupfers viel schwächer gibt, als aus salpetersaurer Lösung. Auch von phosphorsaurem Natron, welches wir der ursprünglichen Lösung beimengten, haben wir uns überzeugt, dass es beim Ausfällen in genügender Menge festgehalten wird, um seine Wirkung als Zusatz auszuüben. Daraus folgt, dass es kaum möglich ist, einen Phosphor ohne Zusatz darzustellen, und es ist daher wahrscheinlich, dass die verhältnissmässig schwachen Phosphorescenzen, die wir bei den ohne Zusätze bereiteten Kupfer-, Wismuth- und Manganleuchtsteinen beobachteten, auch nur durch kleine Quantitäten an dem Kalke haftender Salze ermöglicht wurden.

1) Vgl. auch Ed. Becquerel, La lumière 1. p. 224, wo ähnliche Resultate angegeben sind. — Aus isländischem Spath wurden von allen Beobachtern gute gelbe Leuchtsteine erhalten, derselbe enthält also immer eine Spur Mangan und ausserordentlich viel weniger Kupfer. Diese Folgerung bestätigen die Versuche von Ed. Becquerel, Compt. rend. 103. p. 1098. 1886, welche zeigen, dass nur manganhaltiger kohlensaurer Kalk wie Doppelspath phosphorescirt.

6. Ueber die Beobachtung der Phosphorescenzspectren wollen wir Folgendes bemerken: Sie geschah auf drei verschiedenen Wegen: 1. Bei Erregung der Phosphorescenz in sehr verdünnten Räumen durch Kathodenstrahlen; 2. bei Erregung durch Sonnenlicht im Phosphoroskop; 3. nach der Lommel'schen Methode[1]); dies jedoch seltener.

Die Erregung durch Kathodenstrahlen, wie sie Crookes häufig anwandte, ist eins der vortrefflichsten Mittel, um ausserordentlich helles Leuchten zu erhalten, und das Spectrum daher in allen Einzelheiten mit Leichtigkeit beobachten zu können. Sie hat den grossen Vortheil, alles falsche, nicht von der zu untersuchenden Substanz ausgestrahlte Licht gänzlich zu vermeiden. Das Einschmelzen der Präparate in e mit passenden Electroden versehene Röhre und das Evacuiren derselben ist allerdings mit einigen Umständlichkeiten verknüpft. Wir konnten die Operationen jedoch auf folgende Weise verhältnissmässig sehr rasch und einfach ausführen.

Die Röhre hatte die Form der Fig. 7; man sieht daran die Electroden *a*, *b* ring- oder plattenförmig und an ziemlich langen Stielen eingeschmolzen, damit die zum Springen geneigten Stellen möglichst weit weg von dem Orte Φ entfernt seien, wo die zu untersuchende Substanz auf einem Glimmerblatte *mn* liegt. Der den Kathodenstrahlen auszusetzende Theil der Röhre kann dann während des Evacuirens ohne Gefahr stark erhitzt werden, wodurch die beim Durchgehen der Entladungen eintretende Gasabgabe rasch so weit zu Ende gebracht wird, dass die Beobachtung vom Glimmlichte nicht mehr gestört wird. Auch ist die Probe Φ vorher ausgeglüht worden. Der Glimmer phosphorescirt in den Kathodenstrahlen nicht und befreit uns so von der störenden Glasphosphorescenz. Die Biegung *c* der nach der Pumpe führenden Röhre verhindert das Herabfallen von Stückchen des eingeschlossenen Präparates in dieselbe; durch *r* kann Luft eingelassen werden. Wir schmolzen die Röhre nach Einfüllen des Phosphors bei *de* nicht ab, sondern verkitteten sie durch Auflegen einer warmen, mit Siegellack überzogenen Glasplatte, nachdem zuvor der hohle, allseitig geschlossene

1) Lommel, Wied. Ann. 20. p. 856. 1883.

Glaskörper *GG* eingeschoben worden war, welcher die Kathodenstrahlen vom Siegellack abhält. Dies ist nöthig, denn jede Spur eines derartigen zersetzbaren Körpers verursacht im Bereiche der Kathodenstrahlen stundenlang anhaltende Abgabe von Gas, welche selbst bei fortarbeitender Pumpe ein genügend hohes Vacuum nicht erreichen lässt. Gewöhnlich betrug der Druck der nicht verdichtbaren Gase in der Röhre bei der Beobachtung einige Milliontel Millimeter. Die Siegellackdichtung hält fast immer 24 Stunden vollkommen dicht. Die Röhre läuft nach der Pumpe hin in das Bottomley'sche Verbindungsstück *B* aus.[1]) Dieses Stück, dessen Vortheile ganz unschätzbar sind, erlaubt es, die evacuirte Röhre zu jeder beliebigen Zeit von der Pumpe abzunehmen oder wieder anzusetzen, ohne dass dabei weder in die Röhre, noch in die Pumpe Luft kommt.

Zum Evacuiren setzten wir den Schliff *s* dieses Stückes zunächst mit Kautschukdichtung in den Trichter *T* des Apparates Fig. 8 ein, der dann mit Quecksilber vollgefüllt wurde. Der kleine Apparat ist mit einer Wasserluftpumpe verbunden; die Kugel *K* dient zur Aufnahme herunterfallenden Quecksilbers. Die Wasserluftpumpe befreit so die Röhre in wenigen Minuten von dem grössten Theil der Luft. Ist dies geschehen, so schliesst man den Hahn *H* und nimmt die Röhre wieder ab, wobei das Quecksilber aus dem Trichter *T* in den Raum unterhalb *s* bis zum Hahn und hinauf bis zum Schwimmer *f* des Verbindungsstückes (s. Fig. 7) durch den Atmosphärendruck gepresst wird, den Schwimmer hebt und seinen Schliff dicht abschliesst. Die Röhre kann nun an das zu *s* passende Schliffstück der Quecksilberluftpumpe (in den Figuren nicht gezeichnet) gesetzt werden, wo dann das Vacuum leicht vervollständigt wird. Die angewandte Pumpe war eine Sprengel'sche mit den Verbesserungen von Gimmingham und Bottomley.

Die Phosphorescenz der Kupfer-, Wismuth- und Manganphosphore in solchen evacuirten Röhren ist so intensiv, dass sie das Auge blendet und den Beobachtungsraum beträchtlich erhellt. Die Lage der Maxima der Banden dieses Phospho-

1) Bottomley, Proc. Roy. Soc. 40. p. 249. 1886.

rescenzlichtes wurde immer an der Scala eines Bunsen'schen Spectralapparates abgelesen, deren Angaben dann in Wellenlängen verwandelt werden konnten. Wurden die Entladungen unterbrochen, so konnte man das Spectrum des lange andauernden Nachleuchtens verfolgen, was bei Beobachtung mit dem Phosphoroskop durch Verlangsamen der Rotationsgeschwindigkeit, resp. Anhalten desselben geschah. Zur Belichtung der Proben im Phosphoroskop diente mit einer Linse concentrirtes Sonnenlicht; der Spalt des Spectroskops befand sich dicht am Phosphoroskope.

Die aus gereinigtem Kalke mit Metallzusätzen dargestellten Phosphore zeigten wenig Unterschied in der Farbe der Phosphorescenz während und nach den Entladungen. Die intensive Phosphorescenz des Kupfer-Kalkleuchtsteins erschien dem Auge blau, fast weiss und erst nach Aufhören der Entladungen blaugrün wie im Phosphoroskop. Der Wismuth-Kalkphosphor leuchtete während der Entladungen weniger rein blau — etwas grünlicher — als nachher, was daher kommt, dass, wie schon oben erwähnt, auch die blaugrüne Kupferbande erschien, aber im Nachleuchten verschwand, wobei die Farbe der im Phorphoroskop zu beobachtenden gleich wurde. Beim Manganphosphor war die Phosphorescenzfarbe unter allen Umständen die gleiche.

Eigenthümlich war das Verhalten mehrerer aus Mineralien bereiteten Phosphore, indem deren Phosphorescenzfarbe unmittelbar nach Aufhören der Entladung auf kurze Zeit in ein intensives Feuerroth umschlug, welches dann alsbald wieder einer anderen Farbe Platz machte, die meist der im Moment der Entladung selbst zu beobachtenden ähnlich war. Ein bewegter Spiegel trennte diese drei zeitlich verschiedenen Stadien der Phosphorescenz sehr schön und schloss auch Augentäuschung durch Contrast vollkommen aus. Alle Phosphore, die diese Eigenthümlichkeit aufwiesen, hatten im Spectrum sehr intensiv die gelbrothe Manganbande, daneben noch die Kupfer- und ζ-Bande. Im Momente der Entladung erscheint für das Auge die Mischfarbe dieser Banden (z. B. in einem Falle als Purpur). Wenn nun gleich nach Aufhören der Erregung das Phosphorescenzlicht in Feuerroth übergeht, so folgt daraus, dass die gelbrothe (Mangan-)Phos-

phorescenz sich eine kurze Zeit lang ziemlich hell erhält, während die schwächeren Banden des Kupfers und des ζ rasch abklingen. Dass die letzten Reste der Phosphorescenz nicht mehr roth, sondern zumeist bläulich erscheinen, erklärt sich wahrscheinlich aus der Eigenthümlichkeit des Auges, für schwache Lichter im Roth viel unempfindlicher zu sein als im Blau.[1]) Erwähnenswerth ist es, dass auch auf die bekannte grüne Phosphorescenz des Natronglases und Uranglases unmittelbar nach Verlauf der erregenden Entladung ein helles rothes Aufleuchten des Glases folgt. Man sieht die Erscheinung leicht, wenn man die Augen rasch nacheinander öffnet und schliesst, während die Entladungen durch ein solches Rohr gehen. Flintglas leuchtet einfarbig (blau).

7. Lommel hatte nach seiner Methode eine Reihe von Kalkphosphoren untersucht, die in den verschiedensten Farben leuchteten; ihre Zusammensetzung war unbekannt. Wir können leicht seine Resultate[2]) mit den unserigen vergleichen. Er fand im Phosphorescenzlichte aller Kalkphosphore nur drei Banden in wechselnder Intensität, sodass auch zwei derselben ganz fehlen konnten. Diese drei Banden stimmen, so genau man es erwarten kann, mit den drei Banden des Mangans, Kupfers und Wismuths, wie wir sie beobachtet haben, überein; die vierte Bande (des ζ) im Violett konnte natürlich nach Lommel's Methode nicht wahrgenommen werden.

Die Bestimmung der Wellenlänge des Maximums einer Bande durch Spectralbeobachtung mit dem Auge ist eine mindestens schwierige Aufgabe. Das Auge bestimmt leicht den Ort der grössten Intensität, dieses fällt aber bei einer breiten Bande nicht mit dem Maximum der ausgestrahlten Energie zusammen, wie bei einer scharf begrenzten Spectrallinie. Es ist nämlich die Intensität für das Auge eine für jede Wellenlänge verschiedene Function der Energie der Strahlung. Sie ist bei gleicher Energie am grössten im mittleren Theile des Spectrums, für den das Auge am empfindlichsten ist, und nimmt nach beiden Enden hin ab bis zu

1) Vgl. v. Helmholtz, Physiol. Optik 1. Aufl. p. 317 u. f. 1867.
2) Lommel, Wied. Ann. 30. p. 473. 1887.

Null. Daraus folgt, dass das Intensitätsmaximum einer Bande sich immer näher diesem Orte grösster Empfindlichkeit befinden wird, als das Energiemaximum derselben. Banden also an den Enden des sichtbaren Spectrums werden immer gegen die Mitte hin verschoben wahrgenommen werden, und nur eine Bande, deren Maximum an der Stelle liegt, wo das Auge am empfindlichsten ist, würde an ihrem wahren Orte erscheinen. Die Verschiebung ist um so grösser, je weniger scharf die Begrenzung der Bande; sie hängt aber auch von der Intensität ab und wird kleiner wenn diese wächst. Wir fanden, dass die gelbrothe Manganbande, die wir hierfür besonders prüften, umsomehr gegen das rothe Ende des Spectrums wandert, je grösser die Intensität des Lichtes ist (je weiter der Spalt — natürlich innerhalb der Grenzen, in denen man Fraunhofer'sche Linien sieht —, je rascher das Phosphoroskop rotirt, je mehr Elemente man für die Erregung der Inductionsrolle bei Beobachtung mit Kathodenstrahlen anwendet). Ganz ähnlich verhielt sich die violette ζ-Bande, welche bei zunehmender Intensität mehr nach dem violetten Ende ging. Wir betrachteten daher den wahren Ort des Maximums einer Bande als einen Grenzwerth, dem sich das Intensitätsmaximum umsomehr nähert, je mehr Licht vorhanden ist. Daher kommt es wahrscheinlich, dass unsere Banden weiter nach den Enden des Spectrums liegen, als die entsprechenden von Lommel beobachteten, wie die nachfolgende Tabelle zeigt. Noch eine andere Veranlassung zur scheinbaren Verschiebung solcher Banden muss eintreten, wenn sich zwei derselben theilweise übereinander lagern. Die Summation der Intensitäten hat dann in bestimmten Fällen zur Folge, dass sich die Maxima der zwei Banden scheinbar nähern.

Banden der Schwefelcalciumphosphore.

Wellenlängen der Maxima der Banden, beob. von		Wirksames Metall
Lommel	Klatt u. Lenard	
$584 \cdot 10^{-6}$ mm	$611 \cdot 10^{-6}$ mm	Mn
517 „	511 „	Cu
462 „	455 „	Bi
—	417 „	ζ

8. Zum Schlusse stellen wir kurz zusammen, was wir aus den mitgetheilten Versuchen, durch die zum Theil die Resultate Anderer bestätigt werden, gefolgert haben:

1. Die stark leuchtenden Kalkphosphore sind Gemenge aus drei wesentlichen Bestandtheilen: 1) Schwefelcalcium, 2) dem wirksamen Metalle und 3) einem dritten Körper, der allein im Schwefelcalcium nicht wirksam ist. — Reines Schwefelcalcium phosphorescirt sehr wahrscheinlich gar nicht.

2. Als wirksame Metalle erklären Mangan, Kupfer, Wismuth und ein viertes noch unbekanntes alle in den Spectren von Kalkphosphoren vorkommende Banden. Jedem dieser Metalle entspricht eine Bande, deren Ort unveränderlich ist. — Schon ausserordentlich geringe Mengen der Metalle sind wirksam; die Intensität der Phosphorescenz nimmt mit der Quantität derselben anfangs zu, dann wieder bis zu Null ab. Die Quantitäten, welche das Maximum der Wirkung geben, sind sehr gering.

3. Die als dritter Bestandtheil von uns angewandten Zusätze sind farblose Salze und sämmtlich in den bei Bereitung der Phosphore angewandten Temperaturen schmelzbar. Sie überziehen daher die Oberfläche des Schwefelcalciums, wobei die Masse zusammensintert und das wirksame Metall eine zarte Färbung erzeugt, welche für die Phosphorescenz wesentlich ist.

Pressburg und Heidelberg, im Juni 1889.

X. *Ueber die Brechungsexponenten von Salzlösungen; von B. Walter.*

Seit den Untersuchungen Landolt's[1]) ist man gewohnt, die Brechung des Lichtes in einem Körper als so eng mit der Constitution desselben verbunden zu erachten, dass seitdem dieses Gebiet der Optik für eine rein physikalische Betrachtung so gut wie verschlossen schien und deshalb auch

1) Landolt, Pogg. Ann. **117.** p. 353. 1862; **122.** p. 545. 1864; **123.** p. 595. 1864.

nur noch von chemischer Seite aus in Angriff genommen worden ist. Schon Landolt selbst jedoch führt in der letzten seiner Abhandlungen gelegentlich eine Thatsache an, welche geeignet ist, die ganze Aufmerksamkeit der Physiker auf sich zu lenken, die Thatsache nämlich, dass die Glieder der Fettsäurenreihe bei ihrem Siedepunkte nahezu denselben Brechungsexponenten besitzen. Es liegt mithin die Vermuthung nahe, dass es für Stoffe derselben Art nur der Schaffung analoger Existenzbedingungen bedarf, um auch von allen nahezu dieselbe Lichtbrechung zu erlangen.

Die einfachste Art, gleichartige Zustände für eine Reihe von Körpern herbeizuführen, ist die Auflösung derselben in einer Flüssigkeit; und die Erwartung, hierbei mit chemisch verschiedenen Substanzen optisch doch dieselbe Wirkung zu erzielen, erfüllt sich in der That für eine Reihe von Salzen. *Eine bestimmte Molecülzahl $NaCl$, z. B. in Wasser gelöst, ertheilt nämlich diesem fast genau denselben Brechungsexponenten wie die gleiche Molecülzahl* KCl, NH_4Cl, KNO_3, $NaNO_3$, NH_4NO_3, $KClO_3$, $KC_2H_3O_2$ u. s. w.

Der experimentelle Nachweis dieses Factums lässt sich mit Leichtigkeit schon aus dem bisher vorliegenden Untersuchungsmaterial der verschiedensten Beobachter führen. Dabei stellt sich dann aber auch noch eine zweite, höchst bemerkenswerthe Thatsache heraus. *Der Brechungsexponent der Lösungen aller oben genannten Salze und noch vieler anderer wächst nämlich einfach proportional dem Salzgehalte,* während bekanntlich sowohl Beer und Kremers, wie auch Börner, die sich hauptsächlich mit dieser Frage beschäftigten[1]), eine solche einfache Beziehung nicht gefunden haben. Es lag dies aber nur daran, dass diese Forscher den Procentgehalt ihrer Lösungen stets auf 100 Gewichtstheile Wasser, statt auf 100 Gewichtstheile Lösung bezogen, denn, wie die folgenden Tabellen zeigen werden, ergibt sich nach Vornahme der entsprechenden Umrechnungen das Proportionalitätsgesetz ebenso gut aus ihren Beobachtungen, wie

1) Beer u. Kremers, Pogg. Ann. **101.** p. 133. 1851. Börner, Ueber die Brechungsverhältnisse einiger Salzlösungen. Dissert. Marburg 1869.

aus denen von Hofmann[1]) und von v. d. Willigen[2]), und auch endlich aus einigen kürzlich von mir selbst gemachten.

Für die Lösungen mancher Salzgruppen freilich findet diese Proportionalität nicht statt. Es sind dies namentlich solche der Schwermetalle, ferner aber auch die Chloride, Bromide und Jodide der Erden, sowie auch die Bromide und Jodide der Alkalien. Diese zeigen vielmehr sämmtlich mit zunehmender Concentration eine allmählich immer grösser werdende Znahme des Brechungsexponenten; die Wirkung des Molecüls in den verdünnten Lösungen ist jedoch auch hier wieder, soviel wenigstens bisher übersehen werden kann, bei allen Salzen derselben Gruppe nahezu dieselbe.

In den folgenden Tabellen ist zum Beleg des Obigen für einige der wichtigeren Salzgruppen das Beobachtungsmaterial zusammengestellt. Es enthält darin die erste Verticalreihe abgekürzt den Namen des Beobachters (B. und K = Beer und Kremers, Br. = Börner, Hf. = Hofmann, v. d. W. = van der Willigen, Wl. = Walter), die zweite den Procentgehalt p (Gewichtstheile wasserfreies Salz in 100 Gewichtstheilen der Lösung), die dritte den Brechungsexponenten n für die links danebenstehende Concentration, die vierte die Grösse $(n - n_0)/p = \Delta n/p$ (n_0 Brechungsexponent des Wassers), welche also die mittlere Zunahme des Brechungsexponenten für 1 Proc. Salzzunahme ergibt und in Zukunft als Refractionsincrement bezeichnet werden soll. In der letzten Reihe endlich ist das Mittel aus den verschiedenen Werthen von $\Delta n/p$ mit dem zehnten Theil des Moleculargewichtes des betreffenden Salzes multiplicirt und damit die Vergrösserung des Brechungsexponenten des Wassers durch ein Grammmolecül Salz in 1000 g Lösung gewonnen (Fettgedruckte Zahl). Diese Grösse werde ich der Kürze wegen die Molecularrefraction dieses Salzes nennen.

Die Beobachtungstemperatur lag bei Hofmann zwischen 12 und 15° C., bei Beer und Kremers zwischen 15 und 17°, bei mir zwischen 15 und 20°, bei v. d. Willigen (nur $NaNO_3$) war sie 23°, Börner's Beobachtungen endlich wurden nach dessen Interpolationsformeln auf 15° C. reducirt. Das an-

1) Hofmann, Pogg. Ann. **133.** p. 575. 1868.
2) v. d. Willigen, Musée Teyler **2.** p. 222. 1869 u. **3.** p. 15. 1870.

gewandte Licht war bei Hofmann das rothe Lithiumlicht, dessen Brechungsexponent für Wasser (n_0) mit 1,33154 angegeben ist, Beer und Kremers sprechen nur von rothem Licht und geben $n_0 = 1,3320$, bei Börner und v. d. Willigen, die für mehrere Wellenlängen beobachteten, wurden nur die Messungen für die Fraunhofer'sche *C*-Linie in Rücksicht gezogen und bei Börner (15°) nach Wüllner's Interpolationsformel[1]) $n_0 = 1,33167$, bei v. d. Willigen (23°) nach dessen eigener Angabe $n_0 = 1,33086$ berechnet. Meine Beobachtungen endlich beziehen sich auf die Fraunhofer'sche *D*-Linie, und es wurde, je nach der Temperatur, n_0 mit 1,3333 bis 1,3335 berechnet.

Die Unterschiede, welche durch diese kleinen Verschiedenheiten der Temperatur und der Wellenlänge entstehen, fallen hier, wo es ja nur auf die Grösse $n - n_0$ ankommt, kaum ins Gewicht; denn die letztere ist natürlich lange nicht in dem Maasse von jenen Grössen abhängig, wie n und n_0 selbst.

Voran sind die beiden wichtigsten Gruppen gestellt, deren erste die Alkalisalze einbasischer, und deren zweite solche zweibasischer Säuren enthält. In der letzteren beträgt die Molecularrefraction (fettgedruckte Zahl) gerade das Doppelte von der der ersteren, was ohne Zweifel auf gewisse regelmässige Unterschiede in der Molecularaggregation hindeutet. Es wird nämlich später noch eine dritte Gruppe aufgeführt werden, bei der die Molecularrefraction nahezu das Dreifache von der der ersten Gruppe beträgt.

I. Gruppe.
Salze mit einfacher Molecularrefraction.

1. KCl.

Beobachter	p	n	$\Delta n/p$	$\Delta n/p \,.\, M/10$
Hf.	1,567	1,33363	0,00133	
	3,219	1,33594	0,00137	
	6,151	1,33991	0,00136	
Br.	9,09	1,34448	0,00141	0,001 374 . 7,45
	16,67	1,35490	0,00139	= **0,01025**
	23,08	1,36388	0,00139	
B. u. K.	23,66	1,3646	0,00137	

1) Wüllner, Pogg. Ann. **133.** p. 16, Tab. V. 1868.

2. NaCl.

Beobachter	*p*	*n*	$\Delta n/p$	$\Delta n/p \cdot M/10$
Hf.	2,740 5,368 8,270	1,33633 1,34093 1,34625	0,00175 0,00175 0,00178	0,00177 . 5,85 = **0,01036**
Br.	9,09 16,66 23,06	1,34803 1,36128 1,37300	0,00180 0,00178 0,00179	
B. u. K.	15,0 26,1	1,3581 1,3786	0,00174 0,00178	
		3. NH_4Cl.		
Br.	9,09 16,67 23,08	1,34926 1,36339 1,37553	0,00193 0,00190 0,00190	0,00191 . 5,35 = **0,01022**
		4. LiCl.		
Wl.	4,20 8,76 20,3 33,0	1,3426 1,3517 1,3762 1,4049	0,00217 0,00208 0,00210 0,00216	0,00214 . 4,25 = **0,00910**
B. u. K.	24,5 41,0	1,3844 1,4212	0,00214 0,00217	
		5. KNO_3.		
Br.	9,09 16,67 23,08	1,34104 1,34816 1,35455	0,00103 0,00099 0,00099	0,00100 . 10,1 = **0,01010**
		6. $NaNO_3$.[1]		
v. d. W.	16,86 33,89 44,35	1,34976 1,36975 1,38283	0,00112 0,00115 0,00117	0,00115 . 8,5 = **0,00978**
		7. NH_4NO_3.		
Wl.	0,78 8,33 23,4 51,1	1,3345 1,3444 1,3637 1,4010	0,00129 0,00131 0,00129 0,00130	0,00130 . 8,0 = **0,01040**
		8. $LiNO_3$.		
Wl. (Die Lösungen waren etwas übersäuert.)	4,01 6,42 12,2 21,5 35,5 52,3	1,3384 1,3414 1,3489 1,3618 1,3822 1,4105	0,00122 0,00123 0,00127 0,00129 0,00137 0,00147	0,00131 . 6,9 = **0,00904**
		9. $KClO_3$.		
Wl.	2,9 5,7 6,03	1,3361 1,3386 1,3387	0,00090 0,00089 0,00086	0,00088 . 12,25 = **0,1078**

1) Der etwas zu niedrige Werth der Molecularrefraction dieses Salzes erklärt sich vollkommen durch die höhere Beobachtungstemperatur (23°).

10. $NaClO_3$.

Beobachter	p	n	$\Delta n/p$	$\Delta n/p \,.\, M/10$
Wl.	4,4	1,3380	0,00104	0,00103 . 10,65
	10,4	1,3436	0,00098	= **0,01097**
	25,5	1,3600	0,00104	
	35,8	1,3721	0,00108	

11. CH_3COOK.

Wl.	7,0	1,3414	0,00113	0,00116 . 9,8
	21,5	1,3584	0,00116	= **0,01137**
	44,4	1,3862	0,00119	

12. CH_3COONa.

Wl.	6,0	1,3417	0,00137	0,00139 . 8,2
	9,6	1,3468	0,00138	= **0,01140**
	12,5	1,3506	0,00137	
	22,0	1,3648	0,00142	
	27,6	1,3781	0,00143	

II. Gruppe.
Salze mit doppelter Molecularrefraction.

1. K_2SO_4.

Beobachter	p	n	$\Delta n/p$	$\Delta n/p \,.\, M/10$
Hf.	1,829	1,33380	0,00123	0,00124 . 17,4
	3,861	1,33636	0,00125	= **0,02158**
	6,306	1,33935	0,00124	

2. Na_2SO_4.

Hf.	2,183	1,33486	0,00151	
	4,424	1,33823	0,00151	
	7,300	1,34264	0,00152	0,00151 . 14,2
Br.	9,09	1,34559	0,00151	= **0,02144**
	16,66	1,35644	0,00149	
	23,06	1,36594	0,00149	

3. $(NH_4)_2SO_4$.

Wl.	4,38	1,3402	0,00157	0,00154 . 13,2
	8,97	1,3473	0,00156	= **0,02033**
	20,9	1,3656	0,00154	
	43,3	1,3983	0,00150	

4. Li_2SO_4.

Wl.	4,00	1,3401	0,00168	0,00168 . 11,0
	7,44	1,3458	0,00167	= **0,01848**
	12,4	1,3542	0,00168	
	17,6	1,3630	0,00168	

5. K_2CO_3.

Wl.	1,2	1,3355	0,00167	0,00167 . 13,8
	5,1	1,3421	0,00168	= **0,02305**
	21,1	1,3698	0,00167	
	50,4	1,4180	0,00167	

6. Na_2CO_3.

Beobachter	p	n	$\Delta n/p$	$\Delta n/p.M/10$
Br.	9,09	1,36167	0,00220	0,00216 . 10,6 = **0,02290**
	16,67	1,36786	0,00217	
	23,08	1,38062	0,00212	

7. $K_2C_2O_4$.

Beobachter	p	n	$\Delta n/p$	$\Delta n/p.M/10$
Wl.	2,10	1,3365	0,00143	0,00141 . 16,6 = **0,02341**
	8,12	1,3449	0,00140	
	18,3	1,3522	0,00141	
	25,6	1,3696	0,00144	

Die vorstehenden Tabellen bedürfen kaum einer Bemerkung, denn mit Ausnahme der Lithiumsalzlösungen, deren Lichtbrechung durch fremde Beimengungen ganz ausserordentlich beeinträchtigt wird, und die daher noch einer sorgfältigeren Untersuchung bedürfen, finden sich nur noch solche Differenzen, die durchaus innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegen. In der Reihe der Refractionsincremente ($\Delta n/p$) nämlich beträgt die grösste Abweichung vom Mittelwerthe vier Einheiten in der fünften Decimale, und dass solche Differenzen wirklich als Beobachtungsfehler anzusprechen sind, beweist eben die obige Zusammenstellung von Beobachtungen verschiedener Forscher für dasselbe Salz. Aus der Tabelle für NaCl z. B., wo Beer und Kremers einerseits und Börner andererseits für nahezu denselben Procentgehalt (16 Proc.) beobachtet haben, differiren nämlich die aus ihren Messungen berechneten Werthe von $\Delta n/p$ gleichfalls um vier Einheiten in derselben Decimale.

Für die Werthe der Molecularrefraction ($\Delta n/p.M/10$) zeigen allerdings beide Gruppen übereinstimmend, dass die Salze der kohlenstoffhaltigen Säuren dafür eine etwas grössere Zahl als die übrigen ergeben; im grossen und ganzen kann man aber jedenfalls sagen, dass in den Lösungen sämmtlicher Salze der beiden aufgeführten Gruppen die Verzögerung der Lichtgeschwindigkeit sowohl von der chemischen Zusammensetzung, als auch von der physikalischen Beschaffenheit, vor allem auch der Schwere des Salzmolecüls so gut wie unabhängig ist, und dass es nur auf die Zahl der in einer bestimmten Gewichtsmenge der Lösung vorhandenen Molecüle ankommt, der nämlich die Lichtverzögerung einfach proportional ist.

Ja man kann sogar, wie dies thatsächlich bereits von Hofmann gethan wurde, Molecüle verschiedener Salze in dieselbe Lösung bringen und erhält dabei dieselbe Lichtverzögerung, als wenn man von irgend einem dieser Salze allein die gleiche Molecülzahl verwendet hätte. Die Molecüle einer solchen Salzgruppe sind demnach in optischer Hinsicht so gut wie gleichwerthig.

Es sind dies Thatsachen, die, abgesehen von ihre Bedeutung für die Theorie der Lichtbrechung, auch zur Untersuchung des Molecularzustandes in Lösungen äusserst geeignet erscheinen, wie dies sogleich beim Kupferchlorid gezeigt werden wird; und diese Methode hat ausserdem noch vor der sonst ganz ähnlichen Coppet-Raoult'schen Erstarrungsmethode den doppelten Vorzug, dass man hier nicht an bestimmte Temperaturen gebunden ist und somit auch etwaige, bei Temperaturwechsel sich vollziehende Molecularveränderungen untersuchen kann, und dass sich andererseits hier nicht jene merkwürdigen Ausnahmen zeigen, wie sie bei den Gefrierpunktsbestimmungen so zahlreich auftreten, Ausnahmen, die theils noch gar nicht (z. B. beim NH_4NO_3), theils nur durch Annahme von Hydratbildung (z. B. beim K_2CO_3) erklärt werden konnten.

Es muss hier vielmehr hervorgehoben werden, dass, bei den oben angeführten Salzen wenigstens, die aus den Brechungsverhältnissen ihrer Lösungen sich ergebenden Zahlenwerthe gegen jegliche Hydratbildung derselben sprechen. Auch mit dem specifischen Gewichte, und somit also auch dem specifischen Volumen und der Molecularcontraction jener Lösungen lassen sich dieselben in keine Beziehung bringen, weshalb überhaupt die Angabe des specifischen Gewichts unterlassen ist, das man sich ja übrigens nach den bekannten Gerlach'schen Tabellen leicht aus dem Procentgehalte berechnen kann.

Als letzte Gruppe sind noch die Brechungsexponenten einiger Salzlösungen zusammengestellt, deren Molecularrefraction in ihren verdünnten Lösungen fast genau das Dreifache von derjenigen der Kochsalzgruppe beträgt, und von denen besonders das Kupferchlorid wichtig ist. Wie bekannt, hat man nämlich schon seit langem aus der Thatsache, dass die

verdünnten Lösungen desselben im durchgelassenen Lichte blau, die concentrirteren dagegen grün erscheinen, auf einen verschiedenartigen Molecularzustand in beiden geschlossen. Diese Vermuthung bestätigt sich durch die nachfolgende Tabelle der Brechungsexponenten dieses Salzes nicht blos vollkommen, sondern wir können daraus sogar noch die weiteren Schlüsse ziehen, dass in den verdünnten Lösungen bis zu ungefähr 11 Proc. Salzgehalt die Moleculargruppirung des Kupferchlorids überall die gleiche ist, dass aber in den concentrirteren Lösungen eine allmählich immer mehr um sich greifende Veränderung, und zwar wahrscheinlich eine Complicirung des molecularen Baues vor sich geht, und dass endlich ein solch complicirteres Molecül eine grössere Lichtverzögerung bewirkt, als die sie zusammensetzenden Theilmolecüle zusammengenommen. Dies alles folgt schon aus den Werthen des Refractionsincrementes $\Delta n/p$ für die verschiedenen Concentrationen; der Werth der Molecularrefraction $(\Delta n/p . M/10)$, so wie er sich aus dem constanten Refractionsincrement der verdünnteren Lösungen berechnet, beweist aber ferner noch, dass das Kupferchlorid sich hier in seinem normalen Zustande, und zwar in einer ähnlichen Moleculargruppirung befindet, wie auch die übrigen Salze der nachstehenden Gruppe, von denen übrigens noch mehrere, besonders das Kupfernitrat, eine mit fortschreitender Verdünnung Hand in Hand gehende allmähliche Veränderung der molecularen Zusammensetzung aufweisen.

Die Brechungsexponenten in den folgenden Tabellen gelten für 15° C. und beziehen sich bei den ersten fünf Salzen auf die Fraunhofer'sche Linie *b*, deren Brechungsexponent für Wasser sich mit 1,3359 ergab, bei den letzteren dreien dagegen wieder auf *D*. Die Beobachtungen sind sämmtlich von mir. (Folgt die Tabelle, s. nächste S.)

Die vorstehenden Messungen machen keineswegs den Anspruch, den höchsten Grad der erreichbaren Genauigkeit zu besitzen; sie sind aber jedenfalls hinreichend, um darzuthun, dass wir es auch in dieser Gruppe mit durchaus gesetzmässigen Beziehungen zu thun haben. Mit der grössten Sorgfalt hingegen sind die Beobachtungen beim Kupferchlorid gemacht, deren theoretische Ergebnisse bereits oben erörtert wurden.

III. Gruppe.
Salze mit dreifacher Molecularrefraction.

p	n	$\Delta n/p$	$\Delta n/p\,.\,M/10$
		1. $CuCl_2$.	
1,81	1,3401	0,00232	0,00231 . 13,4
2,52	1,3417	0,00230	= **0,03095**
5,17	1,3479	0,00232	
10,52	1,3601	0,00230	
11,09	1,3619	0,00234	
12,76	1,3671	0,00244	
15,87	1,3766	0,00256	
19,0	1,3865	0,00266	
26,7	1,4115	0,00283	
31,6	1,4283	0,00290	
38,2	1,4549	0,00311	
		2. $CuSO_4$.	
2,45	1,3405	0,00188	
6,40	1,3480	0,00189	0,00190 . 15,9
10,8	1,3563	0,00189	= **0,03021**
16,8	1,3681	0,00192	
		3. $ZnSO_4$.	
1,88	1,3395	0,00192	
12,5	1,3596	0,00190	0,00192 . 16,1
22,4	1,3797	0,00195	= **0,03091**
32,6	1,4025	0,00204	
		4. $FeSO_4$.	
3,7	1,3434	0,00203	0,00197 . 15,2
6,6	1,3488	0,00195	= **0,02994**
12,7	1,3606	0,00194	
		5. $Cu(NO_3)_2$.	
2,32	1,3400	0,00177	0,00177 . 18,7
5,32	1,3459	0,00188	= **0,03310**
10,0	1,3539	0,00180	
14,9	1,3631	0,00183	
18,4	1,3707	0,00189	
29,0	1,3947	0,00203	
35,2	1,4176	0,00220	
45,3	1,4369	0,00223	
		6. $Pb(NO_3)_2$.	
4,0	1,3381	0,00115	
8,6	1,3435	0,00116	0,00115 . 26,9
18,5	1,3567	0,00126	= **0,03094**
32,3	1,3792	0,00141	
		7. $Ba(NO_3)_2$	
2,0	1,3358	0,00120	0,00118 . 26,1
7,8	1,3425	0,00117	= **0,03080**
		8. $Sr(NO_3)_2$.	
3,18	1,3389	0,00138	
8,94	1,2457	0,00136	0,00140 . 21,1
21,7	1,3639	0,00140	= **0,02954**
37,9	1,3911	0,00147	

Noch charakteristischer fast als dieses Salz verhält sich das im übrigen einer anderen Gruppe angehörende rothe Blutlaugensalz. Die Refractionsincremente der verschiedenen Concentrationen desselben beweisen nämlich, dass es in den Lösungen unter 4 Proc. Salzgehalt beim Verdünnen einen ganz ausserordentlich schnellen Moleculárzerfall erleidet; und dies wird durch die Absorptionsspectra der bezüglichen Verdünnungen in jeder Hinsicht bestätigt. In den concentrirteren Lösungen nämlich zeigt dasselbe neben einem scharf abgegrenzten Kernschatten einen sich unmittelbar daran lagernden, nach der hellen Seite zu sich allmählich verlierenden Halbschatten. Dieser letztere verschwindet beim Verdünnen unter 4 Proc. Salzgehalt in auffällig rascher Weise, ein Beweis, dass auch die Ursache desselben, die complicirtere Moleculargruppirung, in schneller Abnahme begriffen ist. Es sind dies also genau dieselben Verhältnisse, wie ich sie kürzlich beim Fluoresceïn, Magdalaroth und Kupferchlorid eingehend dargelegt habe.[1])

Schliesslich habe ich nun auch noch die Brechungsexponenten für die Lösungen des Fluoresceïns selbst bestimmt, aus deren Fluorescenzerscheinungen ich a. a. O. nachweisen konnte, dass dieses Salz in seinen concentrirten Lösungen bis zu etwa 2 Proc. Salzgehalt in Gestalt von nicht fluorescirenden Molecülgruppen existirt, die bei grösserer Verdünnung nach und nach in stark fluorescirende „Einzelmolecüle" zerfallen, bis bei etwa 0,02 Proc. Salzgehalt dieser Zerfall vollständig beendet ist, und nun eine weitere Verdünnung nichts anderes bewirkt als ein Auseinanderziehen der Einzelmolecüle innerhalb des Lösungsmittels. Es war nun offenbar die Frage von Interesse, ob in den nicht fluorescirenden Concentrationen zwischen 2 und 40 Proc. Salzgehalt die Molecüle ihre Gruppirung noch wechseln oder nicht. Die Messung der Brechungsexponenten, die hier nach der Methode der totalen Reflexion geschehen musste, entschied unzweideutig in letzterem Sinne; denn die Refractionsincremente jener Fluoresceïnlösungen erwiesen sich innerhalb der genannten Grenzen dem Procentgehalte vollständig proportional.

1) B. Walter, Wied. Ann. 36. p. 526 ff. 1889.

Es ist also damit in Verbindung mit den sich aus den Fluorescenzerscheinungen ergebenden Folgerungen nachgewiesen, dass das Fluoresceïn in wässeriger Lösung in zwei gänzlich verschiedenen Molecularzuständen zu existiren vermag, von denen jeder innerhalb ausgedehnter Concentrationsgrenzen vollkommen stationär ist. Die näheren Unterschiede beider Zustände lassen sich jedoch durch Messung der Brechungsexponenten leider nicht mehr feststellen, da der Einfluss, welchen ein Salzgehalt von 0,02 Proc. auf den Brechungsexponenten des Lösungsmittels ausübt, natürlich längst innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegt.

Hamburg, phys. Staatslaboratorium, Juni 1889.

XI. *Experimentelle Untersuchungen über das Thomson'sche Gesetz der Wellenbewegung auf Flüssigkeiten unter der Wirkung der Schwere und Cohäsion; von Ludwig Matthiessen in Rostock.*

(Hierzu Taf. I Fig. 9.)

In mehreren Briefen an Tait[1]) hat William Thomson aus hydrokinetischen Betrachtungen eine theoretische Formel für die Beziehung der Geschwindigkeit von Flüssigkeitswellen zu ihrer Breite unter der gemeinsamen Wirkung der Schwere und specifischen Cohäsion deducirt. Darnach ist für hinreichend tiefe Gefässe:

$$v^2 = \frac{\lambda}{2\pi} g + \frac{2\pi}{\lambda} \tau,$$

wo g die Gravitationsconstante und τ die specifische Cohäsion der Flüssigkeit bezeichnet.[2])

W. Thomson hat diese Formel speciell auf Wasserwellen angewendet, und zwar bei Einführung der Cohäsionsconstante T nach Gay-Lussac in cmg:

$$v^2 = 981{,}4\left(\frac{\lambda}{2\pi} + 0{,}074\,\frac{2\pi}{\lambda}\right), \quad \tau = Tg = 0{,}074\,g.$$

1) Thomson, Phil. Mag. (4) 42. p. 375. 1871.

2) Matthiessen, Wied. Ann. 32. p. 626. 1887.

Dieses einfache Gesetz entbehrte jedoch bis jetzt einer genauen experimentellen Bestätigung innerhalb möglichst weiter Grenzen und verdient um so mehr eine besondere Beachtung, als es dazu dienen kann, auf eine einfache Art mit grosser Sicherheit die specifische Cohäsion verschiedener Flüssigkeiten zu bestimmen, wie in der vorliegenden Mittheilung gezeigt werden soll.

Das Thomson'sche Gesetz besteht aus zwei gesonderten Theilen, von denen der erste für Wellen II. Ordnung[1]) gilt, welche eine grössere Breite als ungefähr 10 cm und eine Geschwindigkeit von mehr als 40 cm haben, der zweite Theil für Wellen III. Ordnung, welche (für Wasser) eine geringere Breite als 0,3 cm und eine Geschwindigkeit von mehr als 40 cm haben. Die vollständige Gleichung erstreckt sich auf das dazwischen liegende Gebiet.

Wird die Anzahl der Molecularschwingungen per Secunde durch n ausgedrückt, so ist also für Wellen II. Ordnung ausserhalb des angegebenen Bereiches:

$$n\lambda^{1/2} = \sqrt{\frac{g}{2\pi}} = \text{const.},$$

und für Wellen III. Ordnung[2]):

$$n\lambda^{3/2} = \sqrt{2\pi\tau} = \sqrt{2\pi g T} = \text{const.}$$

Die Wasserwellen der Breite von 0,3 cm bis 10 cm bilden sich unter der gemeinsamen Wirkung der Schwere und Cohäsion. Bezüglich dieses Intervalls entging es W. Thomson nicht, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit innerhalb desselben ein Minimum erreichen müsse bei den simultanen Werthen:

$$v_0 = 23{,}1 \text{ cm}, \quad \lambda_0 = 1{,}71 \text{ cm}, \quad n_0 = 13{,}5.$$

Die Genauigkeit dieser Werthe bestätigten ihm eigne Versuche. Für das Minimum von v ist allgemein:

$$v_0 = \sqrt{2\sqrt{g\tau}} = \sqrt{2g\sqrt{T}},$$

$$\lambda_0 = 2\pi\sqrt{\frac{\tau}{g}} = 2\pi\sqrt{T}, \quad n_0 = \frac{v_0}{\lambda_0}.$$

Offenbar hat nun die Thomson'sche Gleichung für ein gegebenes v zwei reelle Werthe von λ, nämlich:

1) Nach Scott Russel's Bezeichnung.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **16.** p. 50. 1883.

$$\lambda_1 \text{ und } \lambda_2 = \frac{\pi v^2}{g}\left\{1 \pm \sqrt{1 - \frac{4T}{v^4}}\right\},$$

also einen grösseren und einen kleineren, welche bei dem Minimum v_0 ineinander übergehen, sodass dieser kritische Punkt als die natürliche Grenze der Wellen II. und III. Ordnung betrachtet werden kann.

W. Thomson machte die interessante Beobachtung, dass wenn ein schmales Object, z. B. ein dünner, senkrechter Stab oder eine belastete Angelschnur, durch die ebene Niveaufläche eines stillen Gewässers gezogen wird mit einer Geschwindigkeit, welche grösser als 23,1 cm per Secunde ist, beide Wurzelwerthe λ_1 und λ_2 zur Erscheinung kommen. Vor dem bewegten Objecte treten Wellen oder Rippungen auf, deren Breite dem kleinsten Wurzelwerthe λ_2 entspricht, hinter demselben Wellen, deren Breite dem grössten Wurzelwerthe λ_1 entspricht. Dabei laufen die vorderen Rippungen beiderseits der Schnur in hyperbelähnlichen Aesten nach hinten aus (Fig. 9). Sie liegen im Scheitel um so dichter, λ_2 ist um so kleiner, und λ_1 um so grösser, je grösser v ist, und die Curven sind auch um so stärker gebogen. Nähert v sich seinem Minimum v_0, so treten die Rippungen am Scheitel weiter auseinander, λ_2 wächst, λ_1 nimmt ab, und die hyperbelähnlichen Curven werden breiter, sodass ihre Schaar fast senkrecht zur Bewegungsaxe stehende gerade Linien werden.

W. Thomson hat seine diesbezüglichen Beobachtungen und Messungen auf dem Sound of Mull beschrieben und ist dabei auf ein gleichzeitiges Auftreten der Minimalwerthe aufmerksam geworden. Es zeigte sich nämlich, dass die Seitenäste der Rippungen in ihrem Verlaufe in eine Schaar von Parallelen übergehen, welche mit der Bewegungsaxe einen Winkel α bilden, der von v abhängig ist, und dass diese parallelen Wellenzüge die Breite λ_0 und die Geschwindigkeit $v_0 = 23{,}1$ cm haben.

Wie W. Thomson bemerkt, hatte bereits früher Scott Russell beobachtet, dass die Geschwindigkeit dieser schrägen Wellen 21,5 cm betrage. Da $v \sin\alpha = v_s$ ist, so ergab sich aus den Messungen von v und α ein Werth von v_s, der für verschiedene v immer auf den constanten Werth $v_s = 23{,}1$ cm

$= v_0$ führte. Directe Messungen von λ_1 und λ_2 scheinen dabei nicht vorgenommen zu sein.

Lord Rayleigh hat am Schlusse seiner oben citirten Abhandlung in Aussicht gestellt, die allgemeine Gültigkeit des Thomson'schen Gesetzes experimentell nachzuweisen. Da dies meines Wissens bis jetzt unterblieb, so habe ich mich bemüht, geeignete Messungsmethoden zur Prüfung desselben aufzusuchen und anzuwenden, insbesondere für Wellen der III. Ordnung. Meine früheren Methoden[1]) beruhten im wesentlichen auf der Anwendung schwingender Gefässe oder horizontal eingeklemmter Platten; nur in einigen Fällen wurden die Rippungen durch Stimmgabeln oder auf ausfliessenden Flüssigkeitsstrahlen erregt. Bei der ersten Methode war ich in der Folge, von der Ansicht Faraday's abweichend, von der Voraussetzung ausgegangen, dass die Schwingungen einer Platte und der darauf befindlichen Flüssigkeit isoperiodisch oder isochron seien. Lord Rayleigh hat 1883 diese Meinung sowohl analytisch als experimentell widerlegt, indem er aus seinen Beobachtungen folgert, dass die Ansicht Faraday's zutreffend sei, und die Flüssigkeitswellen nur die halbe Schwingungszahl von der des Gefässes oder der Platte besitze, dass also $n = \frac{1}{2} N$ sei. Lord Rayleigh beobachtete in einem speciellen Fall von einer schwingenden Platte ($N = 31$) folgende simultane Werthe für eine Wasserschicht von geringer Dicke:

$$\lambda = 0{,}85 \text{ cm}, \quad n = 15{,}5, \quad v = 13{,}7 \text{ cm}.$$

Da dieser Werth von v beträchtlich unter dem Minimum $v_0 = 23{,}1$ cm liegt, so leuchtet ein, dass bei diesen Versuchen die Erscheinung von der Reibung in sehr störender Weise beeinflusst wird, wenn nicht etwa dennoch $n = 31$ zu setzen wäre, was der Thomson'schen Formel nahezu entsprechen würde. Deswegen habe ich nunmehr von der Anwendung schwingender Platten gänzlich Abstand genommen und ausschliesslich Stimmgabeln benutzt, mittelst deren Wellen auf ruhenden, beliebig tiefen Flüssigkeiten erregt wurden. Um das Gesetz in möglichst weitem Umfange zu prüfen, liess ich

1) L. Matthiessen, Pogg. Ann. **134.** p. 107. 1868; **141.** p. 375. 1870.

mir eine Anzahl von Stimmgabeln sehr verschiedener Tonhöhe von Hrn. Appunn in Hanau anfertigen, woneben ich zugleich fünf vorzügliche Vocalstimmgabeln von König in Paris verwenden konnte. Nach ihrer Tonhöhe geordnet, waren es folgende 16, von denen die Tonhöhen der vier ersteren mittelst eines registrirenden Kymographen des hiesigen physiologischen Instituts von Hrn. Marineingenieur Riess sehr genau bestimmt wurden:

$$N = 8{,}4,\quad 16{,}4,\quad 36{,}9,\quad 64{,}7,\quad 128,\quad 229,\quad 256,\quad 320,$$
$$384,\quad 458,\quad 512,\quad 916,\quad 1024,\quad 1832,\quad 2048,\quad 3664.$$

Heftet man an die Zinken einer Stimmgabel zwei kurze Stäbchen mit etwas Wachs, taucht diese etwa 2 mm tief in die Flüssigkeit ein und bringt die an einem festen Stative befestigten Stimmgabeln durch einen Hammer von Filz oder Kork zum Tönen, so entstehen auf der Niveaufläche zwei fortschreitende Kreiswellensysteme und zwischen den Zinken ein System hyperbolischer Rippungen. Da unsere Methode Gelegenheit bietet, Augenblicksbilder von den ersteren oder den primären Systemen zu fixiren, so können beide, sowohl die Augenblicksbilder, als die Interferenzbilder, verwendet werden, um die zu einer Schwingungszahl N zugehörigen Wellenbreiten λ zu messen und daraus v zu berechnen.

Um nun bezüglich dieser Beobachtungsmethode den über die Isoperiodicität der Schwingungen der erregenden festen Körper und der Flüssigkeit etwa erhobenen Einwänden von vornherein zu begegnen, wurde eine Prüfung angestellt zur Erledigung der Frage, ob bei dieser Art des Experimentirens die Molecüle der Flüssigkeit eine gleiche Schwingungsdauer wie die Gabel haben oder nicht? Hierzu benutzte ich die Beobachtung von Lissajous über die Wanderung der Interferenzlinien zwischen den Spitzen zweier Stimmgabeln von den Tonhöhen N und N_1, welche zählbare Stösse geben. Für diesen Fall habe ich in der oben citirten Abhandlung[1]) analytisch den Werth der Geschwindigkeit des Wanderns:

---

1) L. Matthiessen, Wied. Ann. 32. p. 631. 1887. Die Formel stimmt mit der von Rayleigh gefundenen völlig überein und beruht die Marginalnote „In seiner Formel fehlt der Factor 2π", auf einem Irrthum meinerseits.

$$w = \frac{\lambda\lambda_1}{\lambda + \lambda_1}(n - n_1)$$

hergeleitet, wo λ und λ_1 die Wellenbreiten, n und n_1 die Schwingungszahlen der Molecüle bezeichnen. Es müssen demnach an einem festen Punkte der erregten Niveaufläche zwischen den Zinken ebensoviele Rippungen von der Breite $\lambda\lambda_1/(\lambda+\lambda_1)$ vorüberwandern, als die beiden Gabeln Stösse geben, d. h. $n - n_1$.

Zur experimentellen Prüfung wurden zwei Stimmgabeln, deren Tonhöhen durch den Kymographen sehr genau $N = 36{,}94$ und $N_1 = 37{,}27$ gemessen waren, verwendet. Es war also $N_1 - N = 0{,}33$. Die Beobachtung der an einer fixirten Stelle vorüber wandernden Rippungen ergab mit grosser Genauigkeit 0,385 pro Secunde, also $n_1 - n = 0{,}385$. Daraus folgt nun $n = N$ und $n_1 = N_1$. Wäre nämlich $n = \frac{1}{2}N$, $n_1 = \frac{1}{2}N_1$, so würde sein müssen $w = \frac{1}{2}.\lambda\lambda_1/(\lambda + \lambda_1).(N - N_1)$; d. h. es würde während zweier Stösse jedesmal nur eine Rippung vorüber wandern, was aber nicht der Fall ist. Wir sind demnach von den Schwierigkeiten, welche sich für schwingende Gefässe ergeben, bei unserer Art des Experimentirens ganz unabhängig; die Schwingungen der Gabeln und der Molecüle sind völlig isoperiodisch.

Zur Messung von λ, welches aus n auch v ergibt, wurden zwei Methoden benutzt, und zwar:

1) die Beobachtung der stehenden Interferenzlinien;

2) die Beobachtung der Augenblicksbilder der fortschreitenden primären Wellen.

Die Methode der Beobachtung der primären Wellenzüge ist auch von Rayleigh benutzt worden bei Wellen, welche nach seiner Angabe eine Geschwindigkeit von etwa 14 cm pro Secunde hatten, und zwar in der Weise, dass er mit Hülfe von bewegten Objecten der Bewegung mit dem Auge folgte. Diese Methode versagt aber vollständig ihren Dienst, wenn z. B. Wasserwellen III. Ordnung eine Geschwindigkeit von 50 cm erreichen, was eintritt, wenn die Wellenbreite λ weniger als 2 mm beträgt. Die von mir angewandte Methode gestattet noch, weit über diese Grenze hinaus zu gehen, und zwar bei Quecksilber bis zu $v = 80$ cm bei Wellenbreiten, die mikroskopisch sind und weniger als 0,4 mm betragen.

Erste Beobachtungsmethode. Hierzu wurden an die beiden Zinken Stifte mit etwas Wachs befestigt, wobei die Höhe der Stimmgabel sich nicht merklich ändert, wenn ihre Mensuren hinreichend stark und mindestens 5 mm dick sind. War die Stimmgabel zum Tönen gebracht, so wurde eine möglichst grosse Anzahl der Interferenzlinien zwischen den beiden Spitzen eines feinen Zirkels direct gezählt. Die Knoten und Bäuche heben sich durch die Spiegelwirkung gekrümmter Flächen als dunkle und helle Linien ab. Die Zirkelspitzen wurden auf zwei beliebige dunkle Linien fixirt und die Anzahl der zwischen ihnen liegenden dunklen Linien genau gezählt. Ist d der Abstand der beiden Zirkelspitzen, m die Zahl der Linien zwischen denselben, so ist:

$$\lambda = \frac{2d}{m+1}.$$

Die Stellung der Marken, also der Abstand d wurde möglichst oft gewechselt. Da bei hohen Tönen die Linien sehr dicht aneinander liegen, so wächst die Schwierigkeit der Zählung, besonders bei undurchsichtigen Flüssigkeiten. Ist die Flüssigkeit krystallhell durchsichtig, so projicirt sich bei directem Sonnenlichte durch die Linsenwirkung gekrümmter Flächen das Schattenbild deutlich auf dem weissen Grunde des Porzellangefässes, wo es leichter zu messen ist. Die meisten Messungen wurden jedoch direct auf der Oberfläche angestellt.

Zweite Beobachtungsmethode. Hierbei wird nur die eine Zinke mit einem Stift versehen, welcher bei der Schwingung der Gabel ein fortschreitendes Kreiswellensystem erzeugt. Um hiervon Augenblicksbilder zu erhalten, müssen die äusseren Wangen der Zinken eben und fein polirt sein, worin die auf der Niveaufläche oder auf dem Gefässgrunde befindlichen Rippungen in der Richtung von oben her wahrgenommen werden. Diese Augenblicksbilder coïncidiren, wenn die Zinken ihre äussersten Deviationen erreichen; man erblickt also das Kreiswellenbild dauernd und fixirt. Das Kreiswellensystem wird wegen der schnellen Fortbewegung direct nicht wahrgenommen, sondern nur in den Momenten, wo die spiegelnde Gabel ruht und wieder umkehrt, was zweimal während einer ganzen Schwingung geschieht. Da nun

nach jeder einfachen Schwingung das System um eine halbe Wellenbreite fortschreitet, so müsste, genau genommen, die Zahl der hellen und dunklen Linien oder die Zahl der Wellen verdoppelt erscheinen. Da aber die Neigung des Spiegels gegen die Blicklinien in den beiden äussersten Deviationen der Zinken sich ein wenig ändert, so liegen die beiden Augenblicksbilder nicht mitten zwischeneinander, sondern verschieben sich radial, wobei die dunkeln Linien sich einander bis zur Coïncidenz nähern, sodass man nur die Hälfte erblickt. Die Trennung zweier aufeinander folgenden Augenblicksbilder während einer ganzen Schwingung beobachtete ich nur bei sehr starken Schwingungen der grossen, 60 cm langen Stimmgabel ($N = 8{,}4$). Befestigt man an jede Zinke einen Stift, so erscheint in klaren Flüssigkeiten auf weissem Gefässgrunde als Schattenbild sehr schön das bekannte Weber'sche Augenblicksbild[1]) ohne die hyperbolischen Interferenzlinien.

Wenn die Flüssigkeit undurchsichtig ist und eine totale Reflexion an der Oberfläche gibt, wie Quecksilber, so beobachtet man an der Seite, von welcher Sonnenlicht einfällt. Die beiden Spitzen eines Zirkels werden auf zwei beliebige und möglichst weit voneinander entfernte dunkle Linien unmittelbar über der Niveaufläche in radialer Richtung fixirt und die Zahl der dazwischen liegenden Linien gezählt, was bei dieser Methode um so bequemer ist, da die Linien die doppelte Distanz haben, wie die Interferenzlinien. Die gesuchte Wellenbreite ist:

$$\lambda = \frac{d}{m+1}.$$

Ist die Flüssigkeit krystallhell durchsichtig, so kann man auch ein Porzellangefäss mit flachem Boden benutzen, auf welchen sich infolge der Linsenwirkung der Wellenberge und Thäler die Augenblicksbilder in concentrischen hellen und dunklen Ringen projiciren. Die Beobachtung des Spiegelbildes von dem Grunde in der Zinke geschieht dann von der entgegengesetzten Seite der Lichtseite her. Obgleich die Oberfläche der Flüssigkeit geriffelt ist, wodurch vieles von dem Schattenbilde des Gefässgrundes austretende Licht zerstreut wird, so genügen doch bei starker Beleuchtung die

1) Weber, Wied. Ann. 32. p. 635 u. Fig. 8. 1887.

horizontalen Tangentialebenen der Bergrücken und Thalsohlen der Wellen, um ein scharfes Bild des Grundes durchzulassen. Der Umstand, dass auch die Stifte (Nadeln) gewellt erscheinen, führte mich zuerst zu dieser Methode der Beobachtung von Augenblicksbildern der primären Wellen.

Ehe ich zur Mittheilung der Messungsresultate übergehe, welche in überraschender Weise die Gültigkeit des Thomson'schen Gesetzes für die Wellen III. Ordnung bestätigen und ebenso die specifische Cohäsion verschiedener Flüssigkeiten ergeben, muss ich auf einen wichtigen Umstand hinweisen, der bei den Messungen nicht unbeachtet gelassen werden darf. Was nämlich das von W. Thomson bei seinen Versuchen auf dem Sound of Mull beobachtete Wellenbild (Fig. 9) anbetrifft, so dürfte ihm kaum entgangen sein, dass die erste oder die beiden ersten Wellen vor der Angelschnur eine merklich grössere Breite haben, als die vorangehenden. Dies hat offenbar seinen Grund darin, dass die Flüssigkeit in diesem Bereiche in der Richtung der Wellenbewegung fortgeschoben wird, also eine verminderte Geschwindigkeit der Welle und damit eine grössere Breite λ ergeben muss. Auch bei den Versuchen mit Stimmgabeln ist es nicht ausgeschlossen, dass in der Umgebung der Stifte Strömungen entstehen, welche v verkleinern, weshalb man die ohnehin bewegten Spitzen als Marken nicht benutzen darf, abgesehen davon, dass nach den Principien der Interferenzlehre der Abstand der ersten Knotenlinie vom Vibrationscentrum zwischen 0 und $\frac{1}{2}\lambda$ schwankt. Eine ähnliche Fehlerquelle zeigt sich bei der Methode der Messung der Rippungen in schmalen Rinnen oder auf horizontal ausfliessenden Flüssigkeitsstrahlen.[1]) Wenn man mit einem sehr dünnen Objecte, z. B. einer Nähnadel, einen Ausflussstrahl in der Nähe der Oeffnung berührt, so wird die Constante der Formel:

$$v^2 = \frac{2\pi\tau}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} g\, T,$$

welche für feine Kräuselungen oder Wellen III. Ordnung gilt, grösser als bei den Versuchen mit der Stimmgabel auf einer ruhenden Wasserfläche. Beispielsweise wurden von mir bei

1) L. Matthiessen, Pogg. Ann. 141. p. 385. 1870.

der Ausflussgeschwindigkeit $v = 72$ cm sechs Wellen auf 1 cm gemessen, also $\lambda = 0{,}167$ cm; die relative Geschwindigkeit dieser Wellen beträgt aber nur 52 cm. Daraus geht hervor, dass in der Nähe der Oeffnung die Geschwindigkeit des cylindrischen Ausflussstrahles in seiner Mantelfläche durch Reibung und Adhäsion eine Verzögerung erleidet, die somit gemessen werden kann; für die Versuche an Ausflussstrahlen lässt sich die Thomson'sche Formel noch transformiren. Es ist:

$$v^2 = 2gh = \frac{2\pi}{\lambda} g T, \qquad h\lambda = \pi T,$$

d. h. die Wellenbreite der Druckhöhe umgekehrt proportional. Während demnach die Formel für $h\lambda$ den Werth 0,232 ergibt, liefert die Messung den Werth $h\lambda_1 = 0{,}440$. Ist nun v die totale Ausflussgeschwindigkeit des Strahles, v_1 die seiner Mantelfläche vor der Oeffnung, λ und λ_1 die zugehörige Wellenbreite, so ist für den concreten Fall:

$$h\lambda = 0{,}232, \qquad h\lambda_1 = 0{,}440,$$
$$\lambda_1 : \lambda = 1{,}90.$$

Daraus folgt weiter:

$$v^2\lambda = 2\pi g T = v_1{}^2\lambda_1,$$

oder:
$$\frac{v_1{}^2}{v^2} = \frac{\lambda}{\lambda_1} = \frac{1}{1{,}90}, \qquad v_1 = \tfrac{5}{7}v = 0{,}72v.$$

Ausgedehnte Messungen über diese Verzögerung an verschiedenen Stellen in der Mantelfläche ausfliessender Flüssigkeitsstrahlen sind von Hrn. Dr. Ahrendt im physikalischen Institute ausgeführt und publicirt.[1])

Ich gehe zu den Messungen selbst über. Zunächst wurde mit Hülfe der Stimmgabel $N = 128$ bis 1024 durch eine grosse Anzahl von Einzelmessungen die Constante:

$$n\lambda^{3/2} = \sqrt{2\pi g T} = \sqrt{2\pi\tau}$$

bestimmt und daraus die specifische Cohäsion T berechnet. In den folgenden Tabellen sind die beobachteten Werthe λ mit den aus den Formeln:

$$v^2 = 981{,}4\left(\frac{\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi}{\lambda}T\right),$$

$$\lambda^3 - 981{,}4\,\frac{\lambda^2}{2\pi n^2} - 981{,}4 \cdot \frac{2\pi T}{n^2} = 0$$

1) Ahrendt, Exner's Repert. d. Phys. 24. p. 318. 1888.

berechneten λ und v zusammengestellt. Eine besondere Columne gibt auch den mittleren Fehler der Beobachtungen.

$$f = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \cdots}{A - 1}}$$

einer Messung an. Die cubische Gleichung gilt für Werthe von $N = 8{,}4$ bis 229; für grössere Werthe von N die Gleichung:

$$\lambda^3 = \frac{2\pi \,.\, 981{,}4\, T}{n^2}.$$

Die cubische Gleichung liefert nur einen reellen, positiven Wurzelwerth und lässt sich am einfachsten goniometrisch auflösen auf folgende Art. Man gibt ihr die Form:

$$\left(\frac{1}{\lambda}\right)^3 + \frac{1}{4\pi^2 T}\left(\frac{1}{\lambda}\right) - \frac{n^2}{981{,}4 \,.\, 2\pi T} = \left(\frac{1}{\lambda}\right)^3 + p\left(\frac{1}{\lambda}\right) - q = 0,$$

setzt: $\operatorname{tg}\alpha = \frac{981{,}4}{6\pi n^2}\sqrt{\frac{1}{3\pi^2 T}}$, $\operatorname{tg}\beta = \sqrt[3]{\operatorname{tg}\tfrac{1}{2}\alpha}$,

dann ist:

$$\lambda = \sqrt{3\pi^2 T} \,.\, \operatorname{tg} 2\beta.$$

Sämmtliche Messungen wurden bei einer Temperatur von 15—20° C. ausgeführt.

Quecksilber.

$\sqrt{2\pi\tau} = 15{,}02$; $T = 0{,}0366$.

n	λ ber.	λ beob.	$\Delta\lambda$	v ber.	f
8,4	2,664 cm	2,606 cm	−0,058 cm	22,38 cm	0,108 cm
16,12	1,202 „	—	—	19,38 „	—
16,4	1,182 „	1,133 „	−0,049 „	19,39 „	0,025 „
36,9	0,590 „	0,544 „	−0,046 „	21,77 „	0,008 „
64,7	0,391 „	0,363 „	−0,028 „	25,30 „	0,014 „
128	0,243 „	0,233 „	−0,010 „	31,10 „	0,003 „
229	0,164 „	0,161 „	−0,003 „	37,56 „	0,003 „
256	0,151 „	0,151 „	0,000 „	38,66 „	0,007 „
320	0,130 „	0,130 „	0,000 „	41,60 „	0,004 „
384	0,115 „	0,115 „	0,000 „	44,16 „	0,001 „
458	0,102 „	0,102 „	0,000 „	46,72 „	0,003 „
512	0,095 „	0,095 „	0,000 „	48,64 „	0,002 „
916	0,064 „	0,066 „	+0,002 „	58,62 „	0,004 „
1024	0,060 „	0,061 „	+0,001 „	61,44 „	0,003 „
1832	0,041 „	0,036 „	−0,005 „	74,38 „	—
2048	0,038 „	—	—	77,82 „	—

Für den kritischen Punkt ist:

$v_0 = 19{,}38$ cm, $\lambda_0 = 1{,}202$ cm, $n_0 = 16{,}12$.

Destillirtes Wasser (bei 15—20° C.)

$\sqrt{2\pi\tau} = 21{,}36, \quad T = 0{,}074.$

n	λ ber.	λ beob.	$\Delta\lambda$	v ber.	f
8,4	2,954 cm	2,873 cm	−0,081 cm	24,81 cm	0,104 cm
13,52	1,709 „	—	—	23,10 „	—
16,4	1,421 „	1,379 „	−0,042 „	23,30 „	0,026 „
36,9	0,735 „	0,697 „	−0,038 „	27,12 „	0,014 „
64,7	0,490 „	0,473 „	−0,017 „	31,70 „	0,005 „
128	0,297 „	0,299 „	+0,002 „	38,02 „	0,012 „
229	0,207 „	0,208 „	+0,001 „	47,40 „	0,004 „
256	0,191 „	0,195 „	+0,004 „	48,90 „	0,007 „
320	0,164 „	0,156 „	−0,008 „	52,64 „	0,005 „
384	0,146 „	0,142 „	−0,004 „	56,06 „	0,004 „
458	0,130 „	0,130 „	0,000 „	59,54 „	0,006 „
512	0,120 „	0,112 „	−0,008 „	61,44 „	—
916	0,082 „	0,083 „	+0,001 „	75,11 „	—
1024	0,076 „	0,068 „	−0,008 „	77,82 „	—
1832	0,051 „	—	—	93,43 „	—
2048	0,048 „	—	—	98,30 „	—

Für den kritischen Punkt ist:

$v = 23{,}10$ cm, $\quad \lambda_0 = 1{,}709$ cm, $\quad n_0 = 13{,}52.$

Absoluter Alkohol (99 Proc.)

$\sqrt{2\pi\tau} = 15{,}02, \quad T = 0{,}0366.$

n	λ ber.	λ beob.	$\Delta\lambda$	v ber.	f
8,4	2,664 cm	2,658 cm	−0,006 cm	22,38 cm	0,052 cm
16,12	1,202 „	—	—	19,38 „	—
16,4	1,182 „	1,134 „	−0,048 „	19,39 „	0,031 „
36,9	0,590 „	0,571 „	−0,019 „	21,77 „	0,012 „
64,7	0,391 „	0,384 „	−0,007 „	25,30 „	0,007 „
128	0,243 „	0,233 „	−0,010 „	31,10 „	0,002 „
229	0,164 „	0,163 „	−0,001 „	37,56 „	0,001 „
256	0,151 „	0,150 „	−0,001 „	38,66 „	0,002 „
320	0,130 „	0,132 „	+0,002 „	41,60 „	0,000 „
384	0,115 „	0,108 „	−0,007 „	44,16 „	0,002 „
458	0,102 „	0,103 „	+0,001 „	46,72 „	0,002 „
512	0,095 „	—	—	48,64 „	—
916	0,064 „	—	—	58,62 „	—
1024	0,060 „	—	—	61,44 „	—

Für den kritischen Punkt ist:

$v_0 = 19{,}38$ cm, $\quad \lambda_0 = 1{,}202$ cm, $\quad n_0 = 16{,}12.$

Absoluter Schwefeläther (bei 12° C.)
$\sqrt{2\pi\tau} = 13,66, \quad T = 0,0302.$

n	λ ber.	λ beob.	$\Delta\lambda$	v ber.	f
8,4	2,603 cm	2,600 cm	−0,003 cm	21,86 cm	0,105 cm
16,4	1,126 „	1,079 „	−0,047 „	18,48 „	0,009 „
16,91	1,092 „	— „	— „	18,47 „	—
36,9	0,556 „	0,536 „	−0,020 „	20,53 „	0,002 „
64,7	0,367 „	0,357 „	−0,010 „	23,74 „	0,007 „
128	0,228 „	0,222 „	−0,006 „	29,18 „	0,001 „
229	0,153 „	0,152 „	−0,001 „	35,04 „	0,002 „
256	0,142 „	0,142 „	0,000 „	36,35 „	0,001 „
320	0,122 „	0,123 „	+0,001 „	39,04 „	0,007 „
384	0,108 „	0,108 „	0,000 „	41,47 „	0,001 „
458	0,096 „	0,096 „	0,000 „	43,97 „	0,001 „
512	0,089 „	0,092 „	+0,003 „	45,57 „	0,000 „
916	0,061 „	0,063 „	+0,002 „	55,88 „	—
1024	0,056 „	—	—	57,34 „	—

Für den kritischen Punkt ist:
$v_0 = 18,47$ cm, $\lambda_0 = 1,092$ cm, $n_0 = 16,91$.

Schwefelkohlenstoff (bei 12° C.)
$\sqrt{2\pi\tau} = 14,36, \quad T = 0,0334.$

n	λ ber.	λ beob.	$\Delta\lambda$	v ber.	f
8,4	2,634 cm	2,617 cm	−0,017 cm	22,12 cm	—
16,4	1,155 „	1,105 „	−0,050 „	18,94 „	0,015 cm
16,49	1,148 „	—	—	18,94 „	—
36,9	0,574 „	0,531 „	−0,043 „	21,18 „	0,009 „
64,7	0,379 „	0,353 „	−0,026 „	24,54 „	0,011 „
128	0,236 „	0,230 „	−0,006 „	30,18 „	0,004 „
229	0,158 „	0,156 „	−0,002 „	36,18 „	0,001 „
256	0,146 „	0,144 „	−0,002 „	37,50 „	0,006 „
320	0,126 „	0,128 „	+0,002 „	40,42 „	0,001 „
384	0,112 „	0,112 „	0,000 „	42,93 „	0,003 „
458	0,099 „	0,106 „	+0,007 „	45,52 „	0,005 „
512	0,092 „	0,094 „	+0,002 „	47,26 „	0,001 „
916	0,063 „	—	—	57,34 „	—
1024	0,058 „	—	—	59,49 „	—

Für den kritischen Punkt ist:
$v_0 = 18,94$ cm, $\lambda_0 = 1,148$ cm, $n_0 = 16,49$.

Die vorliegenden Messungen ergeben, dass die von Thomson aufgestellte Formel das allgemeine Gesetz der regulären Wellenbewegung auf Flüssigkeiten sehr genau darstellt und nur in der Nähe des kritischen Punktes bei einer durchschnittlichen Wellenbreite von 13 mm und einer Minimalgeschwindigkeit von 20 cm eine kleine positive Abweichung von 0,5 mm ergibt.

XII. *Ueber Combinationstöne; von W. Preyer.*

(Aus den Verhandl. der Phys. Ges. zu Berlin vom 8. Februar 1889; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Aus früheren Untersuchungen[1]) über die Bedingungen, welche für die Hörbarkeit der Differenztöne und Summationstöne nothwendig sind, hatte sich ergeben, dass es mittelst der empfindlichsten Stimmgabeln und Resonatoren nicht gelingt, sie objectiv nachzuweisen. Es war bisher überhaupt nicht dargethan, dass solche Töne ausserhalb des Ohres entstehen. Dagegen fand ich, dass im Ohre der Differenzton erster Ordnung mit einer an dasselbe angelegten Stimmgabel von ± 2 Schwingungen Unterschied auch dann noch Schwebungen gibt, wenn die beiden erzeugenden objectiven Töne eben erloschen sind, und dass ein vorher an das Ohr applicirter Resonator von der Schwingungszahl des Differenztones mit einer solchen Gabel in der Luft Stösse gibt. Daraus folgt, dass dieselbe Luftmasse im Resonator, welche, vom Ohre getrennt, nicht durch den Differenzton zum Mittönen gebracht werden kann[2]), unmittelbar vom Ohre aus in Mitschwingungen versetzt wird, falls der Differenzton darin hörbar ist.

Irgend ein Theil des Ohres, das Trommelfell oder die Gehörknöchelchen, oder auch ein Theil des inneren Ohres, muss demnach die Entstehung des Differenztones ermöglichen. Welcher Theil? Das lässt sich am unversehrten Ohr nicht leicht ermitteln. Ich überzeugte mich zwar, dass der Verschluss des äusseren Gehörganges mit dem Finger oder mit Watte die Wahrnehmung des Differenztones unmöglich macht, auch wenn die beiden primären Töne deutlich hörbar bleiben, aber dabei wird nothwendig die Intensität derselben erheblich geschwächt. Man könnte also einwenden, der Combinationston käme wegen zu geringer Intensität der erzeugenden Töne nicht zu Stande. Doch ist es bemerkenswerth, dass er auch bei den lautesten Pfeifen nicht wie deren Grundtöne durch Kopfleitung zur Perception kommt. Es

---

1) W. Preyer, Akustische Untersuchungen. Jena 1879.

2) Dieses bestätigt auch Bosanquet, Phil. Mag. June 1881. p. 430.

lag deshalb nahe, den Entstehungsort des Differenztones in dem Trommelfell und in der Paukenhöhle zu suchen, dagegen das innere Ohr als Entstehungsort auszuschliessen, weil dahin die Wellenzüge beider primären Töne auch bei verschlossenem Gehörgang gelangen und doch kein Combinationston gehört wird.

Die Untersuchung eines intelligenten sechzehnjährigen Jünglings mit angeborener Atresie beider Ohren, dem unzweifelhaft beiderseits das Trommelfell fehlte, der aber sämmtliche Stimmgabeltöne von dem Subcontra-*C* bis zum achtgestrichenen *a* sicher erkannte und Englisch und Deutsch sprach, lieferte mir das unzweideutige Resultat, dass er keine Combinationstöne hörte.[1]) Schwebungen vermochte er zu hören, solange sie nicht frequent waren, Differenztöne aber unter keinen Umständen. Ich schloss hieraus, dass die letzteren im inneren Ohre nicht entstehen können, sondern im Trommelfell entstehen, welches bei angeborener Atresie des Ohres fehlt[2]), und suchte nun an solchen Individuen, welche grössere und kleinere Defecte des Trommelfells auf einer Seite, auf der anderen aber ein normales Ohr haben, die Hörbarkeit der Differenztöne festzustellen.

Das sehr günstige Material, intelligente musikalische und unmusikalische Patienten und Patientinnen, hat mir Hr. Prof. Trautmann hier zur Verfügung gestellt, und ich spreche ihm dafür und für sein Entgegenkommen bei den Versuchen auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Es ergab sich für alle Fälle mit Defecten, bei denen die Luft von der Mundhöhle aus durchströmen konnte, dass zweifellos keine Combinationstöne gehört wurden, während das gesunde Ohr der anderen Seite verschlossen blieb. Dieses für sich liess jedesmal die Wahrnehmung des ersten Differenztones zu Stande kommen. Dabei handelt es sich, wie ich ausdrücklich hervorhebe, nur um reine Fälle, wobei der Entzündungsprocess völlig abgelaufen war, und die beiden

1) Ich theilte diese Thatsache Ende 1887 Hrn. Prof. Kessel mit. Correspondenzblätter des allgemeinen ärztlichen Vereins von Thüringen. 17. Jahrg. p. 279. Section für Heilkunde. Sitzung vom 19. Jan. 1888.

2) Joël, Arch. f. Augenheilk. 27. p. 82. 1888.

primären Töne auch durch das Ohr mit dem defecten Trommelfell sehr deutlich gehört wurden.

Es ist somit bewiesen, dass die Differenztöne im Trommelfell entstehen. Ich konnte aber auch nachweisen, dass sie daselbst nicht ausschliesslich entstehen.

Dass nämlich das normale Trommelfell nicht unersetzlich ist, wird durch Fälle bewiesen, in denen der Defect durch Wucherung vernarbt ist. In einem Falle derart, wo der etwa zwei Drittel der Oberfläche betragende Defect durch neugebildetes Gewebe wieder geschlossen war, wurde der Differenzton gehört. Hr. Trautmann träufelte nun einige Tropfen Wasser in den äusseren Gehörgang derjenigen, welche mit perforirtem Trommelfell den Differenzton nicht hörten. Jetzt konnten sie ihn wahrnehmen. Also genügte schon der Ersatz des fehlenden Stückes durch eine dünne Wasserscheibe, um das Zustandekommen des Differenztones zu ermöglichen. Ebensoviel Wasser im gesunden Ohr hindert die Wahrnehmung der Combinationstöne mittelst desselben nicht.

Durch diese Thatsachen ist also bewiesen, dass auch andere empfindliche (belastete) Membranen als das Trommelfell für die Erzeugung des ersten Differenztones geeignet sind, und es ist nur noch eine technische Frage, wie solche ausserhalb des Ohres herzustellen sein werden.[1])

---

1) Erst nach Mittheilung der vorstehenden Versuche an die physikalische Gesellschaft wurde ich darauf aufmerksam gemacht, dass ein beachtenswerther Versuch die Combinationstöne mittelst des Mikrophons hörbar zu machen, bereits vorliegt. Hr. O. Lummer (Verhandl. der phys. Ges. 7. Juli 1886, p. 66) verwendete dazu einen Resonator, dessen eine Oeffnung mit einer dünnen Kautschukmembran verschlossen war und mittelst eines Mikrophons mit einem Telephon in Verbindung stand. Leider sind die auf diese Weise objectiv hörbar gemachten Töne nur aus dem Harmonium erhalten worden, wo die Tonquellen nicht getrennt sind. Ich habe stets ausser den starken Klängen der Harmoniumzungen mit ihren vielen Obertönen zur Erzeugung der Combinationstöne erster Ordnung stark schwingende Stimmgabeln und Pfeifen verwendet. Doch ist nun kaum noch zu bezweifeln, dass die Differenztöne auch dann mittelst des Mikrophonresonators objectiv dargestellt werden können, da durch die Hörbarkeit derselben mittelst der Wasserschicht im perforirten Trommelfell ihre Objectivität erwiesen ist.

Was die Summationstöne betrifft, so war es mir schon im Jahre 1869 aufgefallen, als ich sie in meinen Vorlesungen demonstriren wollte, dass ich sie nur hörte, wenn ausser den zwei primären Tönen auch deren Obertöne deutlich hörbar waren. Bei hohen Tönen (mit wenigen oder schwachen Obertönen) hörte ich überhaupt keinen Summationston. Ich theilte diese Beobachtungen dem Akustiker G. Appunn in Hanau mit, von dem ich wusste, dass er ein vorzüglich geschultes Ohr hatte und zugleich die Arbeiten des Herrn v. Helmholtz, welcher 1856 diese Töne entdeckte, kannte. Er schrieb mir darauf sehr ausführlich, meine Beobachtung hätte er auch gemacht, er höre Summationstöne nur in mittleren und tieferen Lagen, schon in der zwei- und dreigestrichenen Octave könne er trotz der angestrengtesten Aufmerksamkeit keinen Summationston hören; dagegen hörte er, wie ich, die Differenztöne gerade bei hohen Tönen sehr deutlich, die Summationstöne nur bei tiefen Tönen deutlich, oft deutlicher als die Differenztöne. Er meinte damals, man könne sie nur bei Tönen mit vielen starken Obertönen wahrnehmen, und zwar seien sie die Differenztöne solcher, z. B. bei $c^0 = 128$ und $G^0 = 192$ sei der laute Summationston

$$320 = 5.192 - 5.128 = 960 - 640.$$

Dieselbe Auffassung vertrat, ohne von dem Appunn'schen Manuscript vom December 1869 etwas zu wissen, Hr. R. König in Paris 1876, welcher meinte, wo viele Obertöne seien, könnten diese ausreichen, allemal die Summationstöne dadurch zu erklären, dass sich immer zwei Obertöne finden mit einer Differenz, die der Schwingungszahl des Summationstones gleich ist. Ich habe jedoch die Hypothese vollständig widerlegt, derzufolge die Summationstöne hierdurch allein zu Stande kommen sollen, durch den Nachweis, dass man Summationstöne hört, wo so hohe Obertöne, wie sie verlangt werden, gänzlich fehlen.

Für jedes beliebige Tonpaar ist zwar allemal:

$$(mb - na) = a + b, \tag{I}$$

aber in vielen Fällen auch bei kleinstem m und n das Theiltönepaar mb und na zu hoch oder zu schwach, um hörbar zu sein, während doch der Summationston deutlich ist. Vollends gilt dieses für den von Hrn. König allein angenom-

menen Fall, wo $m = n$. Dagegen kommt für jedes beliebige Tonpaar ausnahmslos in Betracht, die von mir (l. c.) zuerst ermittelte und näher begründete Relation:

(II) $$nb - [(n-1)b - a] = a + b,$$

wo gleichfalls n die Ordnungszahl des Theiltones, weil hier nur der erste Oberton zur Erklärung des Summationstones erforderlich ist:

$$2b - (b - a) = (a + b).$$

Die Verstärkung des Summationstones in tiefen Lagen erklärt sich einfach nach (II) durch die wiederholte Betheiligung der Obertöne des b.

Solange man sich nun auf Intervalle innerhalb der Octave beschränkt, kommen andere Verstärkungen des Summationstones nicht vor. Wenn aber $b > 2a$ wird, dann ist, wie ich finde, noch der Differenzton dritter Ordnung:

(III) $$\big(nb - (n-1)a\big) - [(n-1)b - na] = a + b$$

zu berücksichtigen, d. h. im Falle man sich auf das erste Obertönepaar beschränkt, nur der Ton:

$$(2b - a) - (b - 2a) = (a + b),$$

wo die einzelnen Glieder hörbar sind.

Da es früher weder mir noch anderen gelang, die Summationstöne zu hören, wenn nicht die ersten Obertöne sehr deutlich zugleich hörbar waren, lag es nahe, die Summationstöne nach (II) und (III) als Differenztöne aufzufassen.

Da aber der Helmholtz'schen Theorie der Combinationstöne zufolge die Summationstöne auf einer objectiven Addition der Schwingungen beruhen müssen, so bemühte ich mich aufs neue, und zwar an Stimmgabeln, deren harmonische Obertöne durch Kautschukringe gedämpft, und welche doch zum starken Tönen gebracht waren, die Summationstöne wahrzunehmen. Bei dem Gabelpaar von 192 und 256 ganzen Schwingungen wurde in der That der Summationston 448, auch wenn beide Gabeln gedämpft waren, noch deutlich gehört. Dass ausserdem von einem Beobachter der Ton 384, also $2a$, gehört wurde, kann die Schlussfolgerung zu Gunsten der objectiven Existenz des Summationstons nicht beeinträchtigen. Denn der erwähnten Theorie zufolge müssen die Obertöne $2b$ und $2a$ neben $(b - a)$ und $(b + a)$ mit geringer Intensität entstehen. Es

wurden auch die Töne 64 und 320 deutlich gehört, was verständlich ist, da $b - a = 64$ und $2b - a = 320$, abgesehen davon, dass auch $3a - 2b = 320$.

Da es sich bei diesen Versuchen um schwierige Wahrnehmungen mit äusserster Anspannung der Aufmerksamkeit handelt, so ersuchte ich die Herren Appunn in Hanau (den Sohn und den Enkel des obengenannten verstorbenen G. Appunn), welche ein sehr geübtes und feines Gehör haben, meine Beobachtungen zu wiederholen. Sie bestätigten dieselben schiesslich durchaus.

Das gesammte Ergebniss der Untersuchung steht somit im besten Einklang mit der Theorie des Hrn. v. Helmholtz, und es ist endlich der objective Nachweis der Combinationstöne in den schwierigeren Fällen geliefert, in welchen zwei ganz getrennte Stimmgabeln vorhanden und schon die ersten Obertöne jeder einzelnen Gabel auch für das geübteste Ohr durchweg unhörbar oder schwächer sind, als die Differenztöne erster und zweiter Ordnung und als der Summationston.

XIII. *Ueber ein neues Dilatometer; von Oskar Knöfler.*

(Auszug aus der Inauguraldissertation, bearbeitet vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. I Fig. 10.)

Alle chemischen und physikalischen Processe sind mit Volumenänderungen verbunden, die zum eingehenden Studium sowohl der Anfangs- und Endzustände als auch der Zwischenzustände benutzt werden können.

Man kann derartige Volumenänderungen in zweierlei Weise bestimmen, entweder ermittelt man das specifische Gewicht zu verschiedenen Zeiten, oder man verfolgt mittelst eines Dilatometers die Veränderungen eines bestimmten Anfangsvolumens. Da die letztere Art der Beobachtung ohne weiteres die gesuchte Grösse gibt und zugleich, wie weiter gezeigt werden soll, die genauere ist, so ist dieselbe, wo irgend möglich, in Anwendung zu bringen.

Dilatometer sind bekanntlich weite Gefässe, mit denen

ein Capillarrohr verbunden ist, an welchem man eintretende Dilatationen oder Contractionen abliest. Die auf die Volumeneinheit bezogene Grösse derselben berechnet sich aus dem Volumen des Gefässes und dem des Capillarrohres. Statt dass man die Flüssigkeit, deren Ausdehnung man bestimmen will, selbst bis in die Capillare hineinragen lässt, schliesst man besser dieselbe mit Quecksilber ab. Die Verschiebungen des in die Capillare reichenden Endes desselben dienen dann zur Messung.

Bisher hat man das Dilatometer fast ausschliesslich zur Bestimmung der durch Temperaturwechsel bedingten Volumenänderungen benutzt, die durch einfache Ausdehnung, Aggregatszustandsänderungen und chemische Umlagerungen hervorgerufen werden. Auf letztere hat zuerst wohl Eilhard Wiedemann bei Untersuchung verschiedener wasserhaltiger Salze das Dilatometer[1]) angewendet, später dann Van t'Hoff, Reicher u. a.

Die bei der Einwirkung mehrerer Körper — zunächst Flüssigkeiten — aufeinander stattfindenden Volumenänderungen sind nur wenig im Dilatometer verfolgt worden. Versuche in dieser Richtung sind mit einem freilich noch unvollkommenen Apparat von Guthrie[2]) angestellt worden.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Eilhard Wiedemann habe ich das Dilatometer zum Studium der bei Lösungsvorgängen und chemischen Processen auftretenden Volumenänderungen verwendbar zu machen gesucht. Es gelang mir, einen passenden Apparat zu construiren und ihm durch successive Verbesserung eine solche Form zu geben, dass seine Behandlung eine äusserst bequeme ist, und die damit erzielten Resultate sehr genaue sind.

Ich erlaube mir, denselben in Folgendem zu beschreiben, sowie eine Reihe Versuche mit demselben mitzutheilen.

Beschreibung des Apparates.

Die Haupttheile des Apparates sind (s. Figur) zwei Gefässe *A* und *B* und die Messcapillare *S* (theilweise abgebrochen gezeichnet). *A* und *B* stehen miteinander in doppelter Com-

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 17. p. 561. 1882.
2) F. Guthrie, Phil. Mag. (5) 18. p. 495. 1884.

munication; einmal direct durch den Hahn *a* und dann durch das Rohr *mn*, welches durch den Hahn *b* verschliessbar ist. Die Längsaxen der Hähne liegen nicht, wie es die Figur zeigt, in der Ebene des Apparates, sondern sie stehen senkrecht auf derselben. Das Rohr *mn* mündet in das *B* mit der Messcapillare *S* verbindende Rohr *p*, sodass, auch wenn der Hahn *a* geschlossen — *b* offen ist —, sowohl *A* als *B* mit der Messcapillare in Verbindung stehen. Dieselbe ist mit *p* und dem Apparate selbst bei *s* durch einen Schliff verbunden und letzterer noch mit einem Hahne *f* versehen, vor welchem T förmig nach oben sich noch ein Capillarstück mit Hahn *e* und angeblasener Kugel *E* abzweigt.[1])

In *B* mündet ferner das Capillarrohr *r* mit dem Hahn *c*, in *A* das Capillarrohr *t* mit dem Hahn *d*. Während *r* an *B* fest angeblasen ist, lässt sich *t* von *A* mittelst des in den Tubulus von *A* sich einsetzenden Schliffes trennen. Oberhalb der Hähne lassen sich an *r* und *t* Kugeltrichter mittelst Schläuchen anfügen; eine feste Verbindung durch Anschmelzen würde die Reinigung von *C* und *D* erschweren.

Die Dimensionen des verwendeten Apparates waren so gewählt, dass *A* ca. 100 ccm, *B* ca. 50 ccm fasste; ein Millimeter des Capillarrohres hatte 1,169 cmm Inhalt, seine Gesammtlänge betrug etwa 1 m. Unter der Capillare *S* war ein in Millimeter getheilter Maassstab befestigt und dieselbe in Bezug auf denselben calibrirt — sie war so gut wie vollkommen cylindrisch. An der von dem Halpttheile des Apparates abgewandten Seite ist an die Messcapillare noch ein Schliff σ angeschmolzen, welcher eine leicht zu lösende Verbindung der Capillare mit einer Drechsel'schen Flasche *F* bildet. Letztere ist ihrerseits noch mit einer kleinen Handluftpumpe verbunden.

An den Griff des Hahnes *a* ist ein kleiner Holzarm befestigt, um denselben leicht von oben handhaben zu können.

Der ganze Apparat bis zum Schliff *S* wird auf einem Brette mit Querleisten (um das Ziehen zu verhindern) und entsprechenden Ausschnitten für die Hähne und Gefässe befestigt,

1) Die Glasapparate wurden in vorzüglichster Weise von Hrn. Glaskünstler Götze in Leipzig angefertigt.

die Schliffe werden zur Sicherheit mit Gummibändern zusammengehalten, wozu die Glasansätze *hh* dienen, und ebenso die Hähne mit Gummibändern fest angedrückt.

Das Fetten der Hähne und Schliffe geschah in den meisten Fällen mit gewöhnlichem Hahnfett (Talg mit Wachs), in den Fällen, wo mit Aetzalkalien gearbeitet wurde, mit einem Gemisch aus 2 Theilen Vaseline und 1 Theil unvulcanisirtem Kautschuk (bei ca. 150° zusammengeschmolzen).

Zur Fettung des Tubulusschliffes von *A* empfiehlt es sich, immer das letztere Gemisch anzuwenden, da man dann den Schliff *t* vollkommen fest eindrehen kann.

Im allgemeinen scheint gewöhnliches Fett länger dicht zu halten als das Vaseline-Kautschukgemisch; jedoch hat dieses den Vorzug, auch bei Temperaturen, bei denen ersteres schmilzt, noch dicht zu halten.

Ausführung der Versuche. Der Gang der Versuche ist im wesentlichen folgender:

Man füllt den Apparat erst ganz mit Quecksilber, führt, während Hahn *a* geschlossen ist, durch *t* in *A*, durch *r* in *B* die Versuchsflüssigkeiten ein, liest den Stand des Quecksilbers in der Messcapillare ab und bewirkt durch Oeffnen des Hahnes *a* die Mischung der Flüssigkeiten, die Volumenänderung an der Capillare *S* beobachtend.

Die Füllung des ganzen Apparates mit Quecksilber geschieht, da in den Capillarröhren leicht Luftbläschen hängen bleiben, am besten so, dass man, während die Hähne *c*, *e*, *f* geschlossen, *a*, *b*, *d* offen sind, durch *t* den Apparat vollkommen evacuirt und dann durch *E*, resp. *e* Quecksilber zufliessen lässt, bis der ganze Apparat gefüllt ist. Um das Mitreissen von Luftbläschen zu vermeiden, schliesst man *e* vor jeder Neufüllung von *E*. Sind *B* und *A* gefüllt, so öffnet man *c* und *d*, nachdem man *C* und *D* aufgesetzt hat, bis das Quecksilber eben in die Kugeln eintritt, und schliesst dann *c* und *d*. Durch Oeffnen von *f* füllt man auch die Capillare *S* mit Quecksilber, schliesst *e* und entfernt etwa über *σ* hinausgetretenes Quecksilber nach dem Lösen des Schliffes.

Um die Versuchsflüssigkeiten einzuführen, verbindet man die leere Flasche *F* durch *σ* mit dem Apparate.

Der Hahn *a* wird dann geschlossen, ebenso *f*, *d* wird ge-

öffnet (wenn man *A* zuerst füllen will), *F* evacuirt und in *D* etwa $^1/_{10}$ ccm mehr von der ersten Flüssigkeit gebracht, als man anwenden will. Oeffnet man *f*, so wird Quecksilber nach *F* gesaugt, und in *A* tritt dafür die Versuchsflüssigkeit ein. Wenn diese eingeführt ist, wobei man sorgfältig darauf zu achten hat, dass zuletzt keine Luftbläschen mitgerissen werden, schliesst man *f*, stellt in *F* wieder gewöhnlichen Druck her, löst σ und lässt das im abgenommenen Theile noch befindliche Quecksilber nach *F* fliessen. Aus dem Gewicht des in *F* befindlichen Quecksilbers ergibt sich durch Division durch das specifische Gewicht des Quecksilbers bei der herrschenden Temperatur das Volumen der angewandten Lösung sehr genau. Jetzt schliesst man *d*, öffnet *e*, evacuirt *F* nach dem Entleeren wieder und füllt *B* in derselben Weise mit der in *C* einzugiessenden zweiten Flüssigkeit wie vorher *A*. Das angewandte Volumen ergibt sich ebenso aus dem Gewicht des abgeflossenen Quecksilbers. Die Flüssigkeitsmengen wählt man so, dass *A* höchstens zu $^1/_4$ bis $^1/_3$, *B* höchstens zu $^2/_3$ mit Versuchsflüssigkeit erfüllt ist. Bei grossen Volumenänderungen, wo es zur Erzielung genauer Resultate sehr darauf ankommt, dass die Flüssigkeitsvolumina, die in Reaction treten, genau die bestimmten sind, muss man noch dafür Sorge tragen, dass die Wandungen von *B* schon vorher mit der dort einzuführenden Flüssigkeit benetzt sind. Um noch den in den Capillaren *r* und *t* befindlichen (schon mit gemessenen) Theil der Flüssigkeit nach *B*, resp. *A* zu bringen, verdrängt man denselben mit Quecksilber, indem man *F* evacuirt, in *D* und *E* etwas Quecksilber giesst, *f* öffnet, während *c* noch offen ist; wenn dann *r* ganz mit Quecksilber gefüllt ist, schliesst man *c* und öffnet *d*, bis auch alle Flüssigkeit aus *t* nach *A* gedrängt ist. Nun schliesst man auch *d* und bringt den ganzen am Brett befestigten Apparattheil, soweit als durch die punktirte Horizontallinie angegeben ist, in ein Wasserbad. Als solches diente ein grosses Gefäss, ein eiserner Topf von 14 l Inhalt, der, um den Einfluss der äusseren Temperatur möglichst zu beschränken, mit Filz umwickelt wurde. Ein durch einen Aspirator erzeugter Luftstrom mischte die Flüssigkeit in dem Topfe fortwährend durch, sodass in dem ganzen Wasserbade dieselbe Temperatur herrschte. Dieselbe wurde durch ein Thermo-

meter, das in $^1/_{20}{}^0$ C. getheilt war und 0,01° C. zu schätzen gestattete, gemessen.

Bei der Ausführung des Versuches selbst bringt man zunächst den Quecksilberfaden in der Capillare an eine passende Stelle. Dies geschieht dadurch, dass man an *E* einen Schlauch ansetzt und, während *e* und *f* geöffnet sind, und in *F* Atmosphärendruck herrscht, ansaugt. Je nachdem Contractionen oder Dilatationen auftreten werden, stellt man das Quecksilber in der Capillare nahe dem Ende oder dem Anfang der Scala, in zweifelhaften Fällen ungefähr in die Mitte derselben. Wenn Temperaturausgleichung stattgefunden hat, und sich der Stand des Thermometers im Bade und des Quecksilbers in der Capillare nicht mehr ändern, liest man beide ab.

Oeffnet man jetzt den Hahn *a*, was durch den langen an ihm angebrachten Holzarm geschehen kann, ohne dass man das Wasser mit der Hand erwärmt, so fliesst sofort Quecksilber aus *A* durch *b* nach *B* und treibt alle in *B* enthaltene Flüssigkeit durch *a* nach *A*, ausser der an den Wandungen von *B* haftenden kleinen Menge, auf die schon bei der Messung des verwendeten Volumens Rücksicht genommen wurde. Durch schwache Bewegung des ganzen Apparates lassen sich die Flüssigkeiten sehr leicht vollkommen mischen; dies wird durch das Quecksilber, welches dabei Wellen schlägt, sehr befördert. Das Mischen erfolgt um so leichter, je grösser der Durchmesser von *A* ist; deshalb macht man *A* im Verhältniss zur Höhe sehr weit. Die bei der Mischung auftretenden Volumenänderungen lassen sich direct an der Capillare verfolgen und ihrer Grösse nach bestimmen. In der Regel werden dieselben mit einer Wärmeentwickelung, resp. -bindung verknüpft sein; man muss daher, auch wenn die Reaction sofort vollständig verläuft, einige Zeit warten, bis sich der Stand in der Messcapillare nicht mehr ändert. Auch hierbei ist die Gegenwart des Quecksilbers von grossem Vortheil, dasselbe vermittelt den Temperaturausgleich in kurzer Zeit. Nachdem Constanz eingetreten ist, liest man wieder den Stand in der Capillare und am Thermometer ab.

Bei der Anwendung der Methode ist es von grösster Wichtigkeit, dass die Temperatur der untersuchten Lösungen und des als Hülfsflüssigkeit dienenden Quecksilbers am Anfang

und Ende dieselbe ist, resp. dass die Volumina auf gleiche Temperatur reducirt werden, da das Dilatometer selbst ein sehr empfindliches Thermometer ist; 0,1° Erwärmung bewirkte eine Verschiebung in der Capillare um 2 mm.

Handelt es sich darum, zu ermitteln, welche Volumenänderungen eintreten, wenn man eine bestimmte Flüssigkeit wiederholt mit neuen Mengen einer zweiten mischt, so bringt man die erstere anfänglich nach *A* und kann nach der jedesmaligen Ablesung, und nachdem *a* wieder geschlossen worden, eine neue Menge der zweiten Flüssigkeit nach *B* bringen und so fort.

Bei der Reinigung des Apparates ist es im allgemeinen nicht nöthig, ihn vollkommen zu entleeren, sondern es genügt, wenn man *B* zunächst mit der Flüssigkeit ausspült, die es beim folgenden Versuche aufnehmen soll, und nur *A* vollkommen reinigt. Das Ausspülen von *B* geschieht ganz analog wie beim Versuch selbst, man füllt es bei geschlossenem Hahn *a* und treibt den Inhalt dann durch Oeffnen von *a* nach *A*. Um *A* wieder zum neuen Versuche vorzubereiten, schliesst man hierauf *a*, nimmt das Rohr *t* ab und entfernt das über dem Quecksilber in *A* stehende Gemisch durch Absaugen oder Abschlämmen mit reinem Wasser. Genügt dies nicht, sitzt an den Gefässwänden etwa Niederschlag u. s. w., so wird derselbe durch geeignete, Quecksilber nicht angreifende Lösungsmittel entfernt und auch mit Wasser gut nachgespült. Für manche Fälle, z. B. beim Ausfällen von Niederschlägen, ist es, wie eine einfache Rechnung zeigt, fast belanglos, ob die Wandungen des oberen Gefässes mit Wasser benetzt sind oder nicht. Man füllt dann *A* nach dem Reinigen mit reinem Wasser, verdrängt dieses durch Quecksilber, welches man durch *Ee* einfliessen lässt oder direct durch den Tubulus von *A* eingiesst, saugt wieder soviel Quecksilber aus *A* heraus, dass der Tubulusschliff frei ist, und setzt nach dem Trocknen und Neufetten der geschliffenen Stellen das ebenfalls gereinigte Rohr *t* zunächst ohne *D* auf. Durch Oeffnen von *e* und *d* füllt man *A* vollkommen und drängt die letzten kleinen Mengen Wassers durch *t* hinaus, ebenso die in *r* etwa befindliche Flüssigkeit durch Oeffnen von *c*. Hierauf setzt man auch *C* und *D* wieder auf und verfährt weiter wie zuerst.

Vielfach ist aber das Trocknen von *A* unerlässlich. Zu dem Ende entleert man *A* so weit, dass das Quecksilber wenig über dem Hahn *a* steht — der Hahn *b* wird vorher geschlossen — und spült nach dem Reinigen mit Alkohol und Aether aus. Alle diese Operationen geschehen am bequemsten durch den Tubulus von *A*; man leitet nun Luft durch *A*, bis der Aetherdampf verjagt ist, setzt *t* auf, evacuirt mehrmals und zuletzt vollkommen, um, nachdem *C* wieder geöffnet, durch *Ee* mit Quecksilber wie früher zu füllen. Es ist noch zu beachten, dass, wenn z. B. *a* und *b* geschlossen sind, *e* oder *f* geöffnet werden müssen, damit nicht durch Ausdehnung des Quecksilbers der Apparat gesprengt wird. Wird es nöthig, auch *B* zu trocknen, so entleert man am besten den Apparat ganz. Man muss dann nach dem Reinigen mit Alkohol und Aether alle Hähne und Schliffe neu fetten, was bei vielem Gebrauch des Apparates ohnehin öfter geschehen muss.

Discussion der Methode. Abgesehen von den später folgenden experimentellen Belegen für die Brauchbarkeit der beschriebenen dilatometrischen Methode kann man sich schon durch Erwägung der möglichen Fehlerquellen von der mit derselben erreichbaren Genauigkeit eine Vorstellung machen. Vorausgesetzt, dass man die sogleich zu besprechenden Grenzen der Anwendbarkeit der Methode nicht überschreitet, sind nur Fehler in zwei Richtungen möglich, und zwar bei der Bestimmung der angewandten Volumina und der der eingetretenen Dilatation.

Im Durchschnitt ist die Grösse der Summe der beiden verwendeten Volumina mindestens auf 0,02 ccm sicher, die Messung des Volumens, also wenn man z. B. 50 ccm hatte — der Apparat gestattet, in der beschriebenen Grösse mit mehr als 100 ccm zu arbeiten —, auf 0,04 Proc. richtig. Da die Dilatationen meist nur Zehntelprocente und höchstens bis etwa 2 Proc. betragen, so würden die Volumenbestimmungen demnach das Resultat um 0,004 bis höchstens 0,080 Proc. fehlerhaft machen können.

In höherem Maasse, und zwar mit ihrer ganzen Grösse, fallen Fehler bei der Bestimmung der eingetretenen Dilatation ins Gewicht. Diese kann man durch passende Wahl des

Durchmessers der Capillare verringern. Die Capillare indess enger als $^1/_4$ bis $^1/_2$ mm zu wählen, ist nicht thunlich, indem, wenigstens bei Contractionen, Gefahr des Zerreissens des Quecksilberfadens eintritt, und ausserdem der Einfluss der Temperaturschwankungen unverhältnissmässig gross wird.

Die gefundene Dilatation ist nur dann die wahre, wenn das ganze Dilatometer keine Temperaturänderung erfahren hat, sonst muss man entsprechende Correctionen anbringen sowohl und vor allem für die im Wasserbad befindlichen Theile, als auch für die in der Luft sich befindenden.

Die einzige Möglichkeit, wie die beobachtete Dilatation — abgesehen von nachstehend besprochenen Ausnahmefällen, wo Nebenreactionen auftreten — noch fehlerhaft werden könnte, ist die, dass sich das Volumen der Gefässe durch äussere Einflüsse ändert. Dies ist bei der gewählten Dicke von mindestens $^1/_2$ mm Wandstärke nur noch durch den in den Tubulus von A einzusetzenden Stopfen t möglich. Man hat daher Sorge zu tragen, dass derselbe fest sitzt und während des Versuchs nicht gelockert wird. Wegen seines verhältnissmässig grossen Durchmessers ist eine geringe Verschiebung in verticaler Richtung von bedeutendem Einfluss auf den Stand des Quecksilbers in der Messcapillare.

So vielseitig die Anwendbarkeit der dilatometrischen Methode in der angeführten Form ist, ist sie doch nicht unbegrenzt. In erster Linie sind solche Flüssigkeiten von den Versuchen auszuschliessen, die das Quecksilber angreifen, resp. durch Umsetzung solche Körper liefern können: Salpetersäure, Edelmetalllösungen, die Chloride derjenigen Metalle, die auch Chlorüre bilden, u. a. Ferner ist die Methode nicht brauchbar, sobald die geringsten Mengen Gase entstehen, sei es durch chemische Reactionen, sei es dadurch, dass das Gemisch der Versuchslösungen von einem in diesen enthaltenen Gase, etwa Luft, weniger zu lösen vermag als die Lösungen für sich allein. Aus dem letzten Grunde empfiehlt es sich auch, die Versuchsflüssigkeiten soweit als möglich luftfrei zu verwenden. Für höhere Temperaturen ist die Methode nur so lange brauchbar, als das zum Schmieren der Hähne verwendete Material dicht hält; dasselbe gilt für Flüssigkeiten, welche das Hahnfett bei gewöhnlicher Temperatur lösen. In einzelnen Fällen der

letzteren Art bewährte sich eine concentrirte Lösung von Zucker in wasserhaltigem Glycerin.

Diejenigen Volumenänderungen, welche sich vollziehen, ohne dass feste Körper abgeschieden werden, können natürlich auch durch specifische Gewichtsbestimmungen erschlossen werden, es lässt sich aber zeigen, dass die aus den letzteren erhaltenen Resultate an Genauigkeit hinter denen zurückstehen müssen, welche die dilatometrische Methode liefert, indem alle kleinen Fehler, welche bei der Bestimmung der specifischen Gewichte gemacht werden, die zu ermittelnde Dilatation procentisch in viel höherem Maasse fehlerhaft machen.

Wenn man z. B. eine Kochsalzlösung vom specifischen Gewicht 1,1 mit $^1/_{10}$ ihres Volumens Wasser verdünnt, so ist das resultirende Volumen kleiner als die Summe der angewandten Volumina, es tritt eine Contraction von etwa 1/2000 ein. Im Dilatometer lässt sich dieselbe mindestens auf $^1/_{25}$ ihres Werthes, also auf $0{,}0_42 = 0{,}002$ Proc. bestimmen; dagegen würde die specifische Gewichtsmethode höchstens die vierte Decimale genau liefern, entsprechend 0,010 Proc. des Gesammtvolumens = 20 Proc. der Contraction; ein Fehler von einem halben Zehntel Procent in der specifischen Gewichtsbestimmung würde überhaupt keine Dilatation mehr finden lassen.

Wie schwierig es ist, mittelst der specifischen Gewichtsmethode die Dilatationen zu finden, ergibt sich auch aus zahlreichen vorhandenen, vielfach sehr sorgfältigen Bestimmungen der specifischen Gewichte von wässerigen Salzlösungen. Stellt man an der Hand der besten derselben den Gang der Contraction als Function des Wassergehaltes der Lösung graphisch dar, so zeigen die betreffenden Curven vielfache Unregelmässigkeiten. Schon a priori muss man Regelmässigkeiten in dem einen oder anderen Sinne erwarten; den directen Beweis dafür, dass solche vorhanden sind, liefern die mit dem Dilatometer erhaltenen Zahlen (s. u.), welche ein stetiges und regelmässiges Absteigen der Curven zeigen.

Nun sind allerdings die Volumenänderungen beim Verdünnen von Salzlösungen sehr kleine, bis etwa 0,2 Proc. des Volumens; bei chemischen Reactionen wie Neutralisationen u. s. w. können sie bis etwa 2 Proc. des Volumens betragen, dann

liefert auch die specifische Gewichtsmethode Zahlen, die bis auf 1 Proc. ihres Werthes sicher sein können. Entsprechend erhöht sich aber auch die Genauigkeit der dilatometrischen Methode.

Sollen ferner allgemeine Beziehungen abgeleitet werden, so muss man stets die Volumina und nicht die specifischen Gewichte in Betracht ziehen, bestimmt man daher letztere, so bedarf es noch einer Umrechnung, während die vorliegende Methode die gesuchten Grössen direct liefert.

Scheiden sich bei der eintretenden Reaction Niederschläge aus, so ist die specifische Gewichtsmethode nicht mehr direct brauchbar. Nur für Niederschläge, die sich beim Trocknen weder chemisch noch physikalisch verändern, könnte man durch Sonderbestimmung des specifischen Gewichtes des getrockneten Körpers auf umständlichem Wege Zahlen finden, die aber, wie alle specifischen Gewichtsbestimmungen fein vertheilter fester Körper, wenig genau werden würden. Ueberdies verändern sich, wie dies theilweise bekannt ist und theilweise aus noch zu besprechenden Versuchen hervorgeht, die meisten Niederschläge entweder schon nach der Fällung oder beim Trocknen. Dann ist die specifische Gewichtsmethode unbrauchbar. Hier bildet die dilatometrische Methode das einzige Mittel zum Studium der Volumenänderungen. In solchen Fällen, wie bei allen langsam verlaufenden chemischen oder physikalischen Processen, treten die Vortheile der dilatometrischen Methode noch ganz besonders hervor. Die specifische Gewichtsmethode setzt stets voraus, dass während der Bestimmung keine Zustandsänderungen eintreten, und bietet keine Möglichkeit, solche eventuell direct zu erkennen; die dilatometrische Methode hingegen gestattet nicht nur dies mit Leichtigkeit, sondern ist auch das bequemste Mittel, erstere mit Bezug auf die Zeit ununterbrochen zu verfolgen und ihrer Grösse nach auf das genaueste zu bestimmen. Die Methode ist eine qualitativ-quantitative und daher auch zum Nachweis von physikalischen oder chemischen Veränderungen vorzüglich geeignet. Unter den später angeführten Versuchen finden sich verschiedene Beispiele, wo derartige Processe, die bisher theils noch nicht beobachtet, theils ihrer Natur nach nicht erklärt waren, erkannt wurden.

Anwendung des Dilatometers. Aus dem Vorstehenden ergeben sich folgende Arten der Anwendung des beschriebenen Apparates:

1. Zur Untersuchung der Erscheinungen, welche beim Mischen von Flüssigkeiten auftreten, die nicht chemisch auf einander wirken.

2. Zur Untersuchung der Volumenänderungen beim Mischen von Flüssigkeiten, die chemisch auf einander wirken, z. B. sich neutralisiren, Niederschläge ausscheiden u. s. w.

3. Zur Erkennung (Nachweis), Bestimmung und Verfolgung des zeitlichen Verlaufes von physikalischen oder chemischen Processen, welche nach Vollendung der ersten Einwirkung beim Mischen von Flüssigkeiten auftreten (Bestimmung von Reactionsgeschwindigkeiten und Affinitätsgrössen u. s. w.).

In Folgendem ist eine Reihe von Versuchen zusammengestellt, welche dazu dienen sollen, die Anwendbarkeit, resp. Brauchbarkeit des Dilatometers für die genannten Zwecke zu zeigen.

Versuche.

Bestimmung der Volumenänderungen beim Mischen verschiedener Lösungen mit wechselnden Mengen Wasser.

Die Bildung eines Gemisches zweier homogener Flüssigkeiten ist stets mit Volumenänderungen verbunden. Dass die dilatometrische Methode zur Untersuchung derselben sehr brauchbar ist, zeigen die folgenden Versuche. Dieselben erstrecken sich auf wässerige Lösungen von festen und gasförmigen Körpern. Die Beispiele mit festen Körpern beziehen sich auf verschiedene Salze und zwei Colloide.

Man hätte bei den Versuchen mit Salzen auch die Volumenänderungen beim Lösen von festen Körpern direct bestimmen können, und in der That wurden einige Bestimmungen ausgeführt; aus unten zu erörternden Gründen wurde aber für die angegebenen Versuche von concentrirten Lösungen ausgegangen. Beim Ausgang vom festen Salz brachte man dasselbe (NaCl) in gewogener Menge durch den Tubulus von A, das theilweise von Quecksilber entleert war, setzte t auf und evacuirte bei geschlossenen Hähnen a, c, e, f vollkommen.

Beim Oeffnen von *e* erfüllte das Quecksilber das Gefäss *A* vollkommen, das Salz so vollkommen durchdringend, dass jedenfalls alle Poren desselben erfüllt waren. Nach *B* brachte man bei geschlossenem *a* das Wasser und leitete den Process ähnlich ein wie bei Verwendung zweier Flüssigkeiten durch Oeffnen von *a*. In dem Maasse, als sich das Salz löste, trat eine bedeutende Contraction ein. Die Methode wurde aber hierfür verlassen und die erste Contraction aus dem genau bestimmten specifischen Gewichte einer concentrirten Lösung berechnet. Der Grund liegt darin, dass die Lösung, da zur Erzielung einer concentrirten Lösung nur ein kleiner Ueberschuss an Wasser verwendet wurde, sehr langsam vor sich ging, umsomehr als das Salz immer unten auf dem Quecksilber lag. Beschleunigung durch Erwärmen war ausgeschlossen, und beim Versuch, diese durch Umschwenken herbeizuführen, blieben Salztheile an der Gefässwand hängen, wurden theilweise vom Quecksilber bedeckt und so dem lösenden Einflusse des Wassers ganz entzogen.

Bei den folgenden Versuchen wurde die concentrirte Salzlösung in *A* gebracht, in *B* wiederholt verschiedene Mengen luftfreies Wasser, bis *A* ziemlich gefüllt war, oder die Dilatationen nur noch einige Millimeter betrugen. Die Art der Berechnung der Resultate soll an einem Beispiel gezeigt werden.

Folgendes diene zunächst zur Erklärung der Tabelle:

Columne *a* enthält die in *A* eingebrachte Menge der Salzlösung in ccm,
„ *b* die darin enthaltene Menge wasserfreien Salzes in g,
„ *c* die anfangs vorhandene und jedesmal zugesetzte Menge Wasser in g
„ *d* das jedesmal vorhandene Gesammtwasser in g,
„ *e* die auf 1 g wasserfreies Salz kommende Wassermenge in g,
„ *f* die Zahl der auf 1 Molecül wasserfreies Salz kommenden Molecüle Wasser,
„ *g* die Differenzen der letzteren,
„ *h* die beobachtete Volumenänderung in cmm,
„ *i* das Volumen des angewandten Salzes in cmm, unter der Voraussetzung, dass das Volumen des Wassers beim Lösungsvorgang und Verdünnen unverändert

bliebe; die zur Berechnung des ersten Volumens angenommenen specifischen Gewichte sind bei jedem Salze besonders angegeben,

Columne *k* die aus *h* abgeleiteten (scheinbaren) Molecularvolumina des Salzes,

" *l* die Differenzen dieser Molecularvolumina,

" *m* die Differenzen der (scheinbaren) Molecularvolumina pro Molecül Wasser innerhalb eines jeden Intervalls, also l/g. Diese Zahlen sind gleichbedeutend mit den Differentialquotienten des Molecularvolumens nach der Zahl der Molecüle Wasser.

Die angegebenen specifischen Gewichte wurden mit einem und demselben Pyknometer bei genau 17,5° C. bestimmt und auf Wasser von 17,5° C. berechnet.

Chlornatrium.

Es wurde eine Lösung von 17,343 g chemisch reinem Chlornatrium in 51,060 g Wasser hergestellt und deren specifisches Gewicht = 1,1950 gefunden.

1 ccm der Lösung enthielt sonach $\begin{matrix}\text{0,8921 g Wasser}\\ \text{0,3029 g NaCl}\end{matrix}$.

Das specifische Gewicht des festen Salzes ist = 2,10 angenommen.

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*	*k*	*l*	*m*
1	—	3,933	—	—	—	—	—	—	1873,0	27,86	—	—
2	12,98	3,933	11,580	11,580	2,94	9,57	9,57	—	1389,0	20,66	7,20	0,7516
3	—	—	2,493	14,073	3,58	11,63	2,06	—28,0	1361,0	20,26	0,40	0,1914
4	—	—	2,390	16,463	4,19	13,60	1,97	—19,9	1341,1	19,95	0,31	0,1574
5	—	—	5,101	21,564	5,48	17,81	4,21	—43,3	1297,8	19,30	0,65	0,1540
6	—	—	5,097	26,661	6,78	22,03	4,22	—33,3	1264,5	18,81	0,49	0,1161
7	—	—	5,127	31,788	8,07	26,27	4,24	—27,4	1237,1	18,41	0,40	0,0944
8	—	—	5,156	36,944	9,35	30,60	4,33	—22,8	1214,3	18,06	0,35	0,0809
9	—	—	4,891	41,835	10,60	34,57	3,97	—18,7	1195,6	17,78	0,28	0,0705
10	—	—	7,893	49,728	12,65	41,10	6,43	—22,2	1173,4	17,46	0,32	0,0498
11	—	—	7,612	57,340	14,59	47,40	6,30	—18,7	1154,7	17,18	0,28	0,0444
12	—	—	10,124	67,464	17,14	55,76	8,36	—19,4	1135,3	16,89	0,29	0,0347
13	—	—	14,757	82,221	20,89	67,95	11,19	—22,8	1112,5	16,74	0,15	0,0130

In analoger Weise wurden untersucht und berechnet:

Chlorkalium, Chlorammonium, schwefelsaures Natrium, schwefelsaures Magnesium, Ammoniak, Zucker, Caramel.

Bei allen diesen Substanzen zeigt sich, dass, wenn man die in Columne *k* berechneten scheinbaren Molecularvolumina als Functionen der unter *f* angegebenen Zahl Molecüle Wasser pro Molecül Substanz graphisch darstellt, die resultirenden Curven sehr regelmässig verlaufen. Selbst die aus den in *m* gegebenen Differenzen der scheinbaren Molecularvolumina pro Molecül Wasser als Functionen des Gesammtwassergehaltes dargestellten Curven der Differentialquotienten sind so regelmässig, wie man es nur erwarten kann.

Statt der vollständigen Tabellen sollen für die genannten 7 Substanzen nur die aus den Differentialquotientencurven durch graphische Interpolation erhaltenen Werthe von 5 zu 5, resp. 10 zu 10 Mol. Wasser gegeben werden:

Mol. H_2O	$NaCl$	KCl	NH_4Cl	Na_2SO_4	$MgSO_4$	NH_3	Zucker	Caramel
5	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—
15	0,171	—	0,106	—	—	—	—	—
20	0,132	0,120	0,072	—	—	—	—	—
25	0,100	0,083	0,054	—	—	—	—	—
30	0,083	0,060	0,040	—	0,350	0,083	0,095	0,051
35	0,069	0,042	0,030	—	0,290	0,045	0,085	0,046
40	0,053	0,039	0,019	—	0,225	0,015	0,075	0,041
45	0,046	0,036	0,016	—	0,189	0,008	0,065	0,036
50	0,040	0,033	0,014	—	0,153	0,003	0,055	0,031
60	—	0,027	0,013	—	0,116	—	0,042	0,021
70	—	0,020	0,013	—	0,095	—	0,037	0,015
80	—	0,013	—	—	0,074	—	0,030	0,011
90	—	0,013	—	0,250	0,064	—	0,024	0,008
100	—	0,010	—	0,172	0,054	—	0,018	0,007
150	—	0,009	—	0,033	—	—	0,011	0,003
200	—	0,004	—	0,027	—	—	0,007	0,002
300	—	—	—	0,022	—	—	0,003	—

Die Zahlen für die einzelnen Substanzen zeigen eine sehr regelmässige Abnahme, trotzdem sie von eventuellen Fehlern bei der Ablesung in sehr viel höherem Maasse beeinflusst werden als die Contractionen selbst. Die Unterschiede zwischen den Zahlen für verschiedene Substanzen rühren von der grossen Verschiedenheit der Moleculargewichte her.

Zucker und Caramel waren mit gewählt worden zum Vergleich des Verhaltens der Lösung eines Krystalloides mit der eines Colloides; sie zeigten beide Contraction beim Verdünnen, die in der Tabelle zusammengestellten Zahlen zeigen annähernd gleichartige Abnahme. Es ist also zwischen dem Verhalten

des Colloides und Krystalloides kein Unterschied zu bemerken. Sie sind verschieden gross, weil das Molecularvolumen des wasserfreien Caramels gleich dem des Zuckers angenommen ist.

Colloides Eisenoxydhydrat.

Es wurde auch die Lösungsdilatation eines unorganischen Colloides untersucht oder vielmehr die beim Ausscheiden desselben aus der Lösung auftretende Volumenänderung. Eine durch Dialyse erhaltene wässerige Eisenoxydhydratlösung wurde im Dilatometer durch Chlorkaliumlösung zum Gerinnen gebracht. Die Eisenlösung enthielt in 1 ccm $\begin{matrix} 0{,}9953 \text{ g } H_2O \\ 0{,}0342 \text{ g } Fe_2O_3 \end{matrix}$ und hatte das specifische Gewicht 1,0295. Je 15,0 ccm derselben wurden mit 10 ccm einer 0,938 g KCl enthaltenden Lösung gefällt. Die beobachteten Dilatationen waren a) 12,0, b) 13,3 cmm. Davon sind je 13 cmm für die durch Verdünnung der Chlorkaliumlösung mit den entstehenden ca. 14,5 g Wasser bedingte Contraction, deren Grösse aus obigen Versuchen mit Chlorkalium berechnet werden kann, abzuziehen. Es ergibt sich daraus das eigenthümliche Resultat, dass das gelöste Eisenhydroxyd in der Lösung scheinbar gar kein Volumen einnimmt. Es wäre von Interesse, auch andere Colloide in ähnlicher Weise zu untersuchen, umsomehr als derartige Versuche bisher nicht angestellt worden sind.

Volumenänderungen bei chemischen Reactionen.

Von chemischen Processen wurden im Dilatometer verfolgt a) Mischung von Salzlösungen, b) Neutralisationen, c) Fällungen.

a) Mischung von Salzlösungen.

Einige angestellte Mischungsversuche mit Salzlösungen sollen hier mit angeführt werden, obschon dabei vielleicht theilweise nur physikalische Processe stattfinden.

1. Schwefelsaures Natron und Chlornatrium:

10,0 ccm einer 2,975 g NaCl enthaltenden Lösung wurden dreimal mit je 20,75 ccm, enthaltend je 1,805 g = $^1/_4$ Molecül Na_2SO_4 (in Bezug auf die angewandte NaCl-Menge) einer Lösung von Natriumsulfat gemischt und beobachtet eine Contraction von a) 17,3 cmm, b) 3,5 cmm, c) 1,5 cmm.

2. Chlornatrium und Chlorkalium:

Fast gesättigte Chlorkalium- und Chlornatriumlösung

wurden zusammengebracht. 15 ccm der 3,70 g KCl enthaltenden einen Lösung wurden zweimal mit je 12 ccm der anderen gemischt, es traten Contractionen von a) 8,4 cmm, b) 2,9 cmm auf.

3. Schwefelsaure Magnesia und Natriumsulfat.

10,0 ccm einer sehr concentrirten Bittersalzlösung, 2,756 g $MgSO_4$ enthaltend, gaben beim Mischen mit je 18,75 ccm Natriumsulfatlösung (je 1,63 g Na_2SO_4 oder $^1/_2$ Molecül pro Molecül $MgSO_4$ enthaltend) eine Contraction von a) 71,6 cmm, b) 15,6 cmm, c) 2,9 cmm.

4. Schwefelsaures Natron und Chorkalium.

10,0 ccm der oben (2) benutzten Chlorkaliumlösung (2,467 g KCl enthaltend) wurden dreimal mit je 16,4 ccm der Natriumsulfatlösung – je 1,09 Molecül Na_2SO_4 pro Molecül NaCl – gemischt, es wurde eine geringe Dilatation beobachtet von a) + 0,2 cmm, b) + 0,6 cmm, c) + 1,2 cmm.

Es zeigt sich aus den Versuchen, dass selbst bei Salzlösungen. die nicht chemisch aufeinander wirken, nicht unbeträchtliche Volumenänderungen auftreten, wie dies schon vielfach beobachtet wurde. Zur Erklärung der Erscheinung nimmt man an, dass sich die Salze im Verhältniss ihrer Verwandtschaft zum Wasser in dieses theilen, wenn nicht Doppelsalzbildungen eintreten, was z. B. bei 3. wohl der Fall sein wird. Dass bei 4. eine geringe Dilatation auftritt, lässt sich durch die partielle Umsetzung in K_2SO_4 und NaCl, die auch anderweitig nachgewiesen ist, erklären.

b) Neutralisationen.

Neutralisationsversuche wurden mit zwei Säuren einerseits und drei Basen andererseits angestellt. Die Säuren waren:

verdünnte Salzsäure
verdünnte Schwefelsäure } beide 1,189 normal, d. h. 1,189 Grammäquivalente Säure im Liter enthaltend.

Die Basen waren Kali-, Natron- und Ammoniaklösung von genau dem entsprechenden Titer, also 1,189 normal.

Zur Herstellung der Säurelösungen dienten die reinen Handelsproducte, zur Herstellung der Kalilösung das mit Alkohol gereinigte Kali des Handels, zur Herstellung der Natronlauge aus metallischem Natrium hergestelltes Aetznatron, das Ammoniak wurde vorher frisch über Kalk destillirt.

Ganz kohlensäurefrei waren die Lösungen ohne Anwendung von Barythydrat nicht zu erhalten. Der Gehalt der Säuren war mittelst abgewogener grösserer Mengen chemisch reinen wasserfreien Natriumcarbonats titrimetrisch (Methylorange als Indicator) genau bestimmt.

In dem Verhältnisse, wie sie sich neutralisiren, wurden nun Säure und Basis in das Dilatometer gebracht, und zwar so, dass die der Berechnung zu Grunde gelegte Säure in das obere Gefäss gebracht wurde, die Lauge in das untere. Um sicher zu sein, dass alle Säure neutralisirt werde und zur sicheren Verhütung von eventueller Kohlensäureentwickelung wurde stets ein kleiner Ueberschuss an Basis angewendet. Wegen der bedeutenden Wärmeentwickelung bei der Neutralisation trat immer erst nach 10—20 Minuten Constanz des Volumens ein.

Folgende Tabelle enthält die Resultate der sechs möglichen Combinationen; jeder Versuch wurde doppelt ausgeführt.

		Säure ccm	Basis ccm	Ueberschuss an Basis ccm	Gef. Dilatation ccm	Dilatation pro Aequivalent	Dilatation pro Molecül Mittel	Dilat. pro Molecül nach Ostwald bei Normallösungen
$HCl+KOH$	*a*	39,23	39,92	0,69	+939,7	+20,15	+20,18	+19,52
	b	19,98	20,13	0,20	+478,6	+20,20		
$HCl+NaOH$	*a*	19,49	19,94	0,50	+454,2	+19,60	+19,60	+19 24
	b	39,29	39,61	0,32	+914,9	+19,59		
$HCl+NH_3$	*a*	24,93	25,10	0,17	—188,6	— 6,37	— 6,40	— 6,57
	b	24,89	25,10	0,21	—191,0	— 6,44		
H_2SO_4+KOH	*a*	19,62	19,92	0,30	+293,6	+12,59	+25,10	+23,86
	b	39,42	39,83	0,41	+587,0	+12,52		
H_2SO_4+NaOH		19,69	19,90	0,21	+279,4	+11,93	+23,86	+22,9
	b	19,23	19,40	0,17	+272,9	+11,93		
$H_2SO_4+NH_3$	*a*	19,01	19,40	0,39	—315,9	—14,10	—28,26	—28,70
	b	39,22	39,70	0,48	—668,4	—14,15		

Die Tabelle zeigt zunächst die gute Uebereinstimmung der Versuche untereinander; sie lässt aber auch die Uebereinstimmung mit den Resultaten Ostwald's erkennen, der auf dem Wege der specifischen Gewichtsbestimmung Versuche über die Volumenänderungen bei der Neutralisation ausführte.[1])

Die Zahlen Ostwald's sind in der letzten Rubrik der

1) Vergl. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 18. p. 353. 1878.

Tabelle angeführt. Ihrer Grösse nach weichen sie allerdings von den hier gefundenen etwas ab, dies erklärt sich jedoch daraus, dass Ostwald mit Normallösungen, also anderen Concentrationen arbeitete.

Zur Ableitung allgemeiner Beziehungen berechnete Ostwald die Differenzen der Dilatationen pro Gramm-Aequivalent Basis für dieselbe Säure und fand, dass diese Zahlen für je dieselben beiden Basen annähernd gleich gross sind, welches auch die verwendete Säure war. Die gleiche Regelmässigkeit ergeben die oben gefundenen Werthe, wie folgende Uebersicht zeigt:

	Kali — Natron		Kali—Ammoniak		Natron—Ammoniak	
	Ostwald	Knöfler	Ostwald	Knöfler	Ostwald	Knöfler
Salzsäure . .	0,28	0,58	26,09	26,58	25,81	26,00
Schwefelsäure	0,42	0,62	26,25	26,68	25,83	26,06

c) Ausfällung von Niederschlägen.

Das Dilatometer gestattet auch, Volumenänderungen bei solchen Reactionen zu bestimmen, wo wegen der eintretenden Ausscheidung von Niederschlägen die specifische Gewichtsmethode nicht mehr verwendbar ist. Solche Volumenänderungen wurden bei einigen unlöslichen Erdalkalisalzen ($BaSO_4$, $BaCO_3$, $BaCrO_4$, $SrCO_3$, $CaCO_3$) und Kupferoxydhydrat ($Cu(OH)_2$) gemessen. Die Erdalkali-, resp. Kupferlösung wurde in das obere Gefäss des Apparates gebracht, die des entsprechenden Fällungsmittels in kleinem Ueberschuss in das untere. Kupferhydroxyd wurde je zweimal aus Chlorid- und Sulfatlösung gefällt. Die verwendeten Lösungen waren:

$^2/_3$ Normalchlorbariumlösung
1,0328 Normalchlorstrontiumlösung
1,046 Normalchlorcalciumlösung
Normalkupferchloridlösung
Normalkupfersulfatlösung
0,992 Normalnatronlauge
Normalnatriumcarbonatlösung
Normalnatriumsulfatlösung
1,468 Normalkaliumchromatlösung

(Unter Normallösung ist dem gewöhnlichen Gebrauche entsprechend eine solche verstanden, die pro Liter ein Gramm-Aequivalent enthält.) Die Resultate zeigt folgende Tabelle:

	Metall-lösung ccm	Fällungs-mittel ccm	Ueber-schuss des Fällungs-mittels ccm	Dilat. cmm	Dilat. pro Molecül
$BaSO_4$	14,87	10,20	0,28	+208	42,6
	14,49	10,24	0,58	+205	42,4
$BaCO_3$	17,13	12,65	0,62	+287	50,4
	19,85	14,35	1,12	+337	50,9
$BaCrO_4$	19,90	9,50	0,40	+211	31,9
$SrCO_3$	19,85	21,0	0,67	+485	48,4
	19,85	21,0	0,67	+481	48,8
$CaCO_3$	13,36	15,40	1,10	+352	47,8
	10,64	12,43	1,29	+281	47,3
	19,80	22,50	1,78	+492	47,5
$Cu(OH)_2$ *a* aus $CuCl_2$	19,88	23,16	2,68	+486	49,2
	10,00	14,32	4,18	+245	49,0
$Cu(OH)_2$ *b* aus $CuSO_4$	11,24	12,41	1,60	+250	44,4
	9,14	10,30	1,51	+204	44,6

Aus den Zahlen ergibt sich, dass die Moleculardilatationen sich in Bezug auf ihre Grösse sehr nahe kommen, aber doch nicht übereinstimmen, die Dilatationen für denselben Niederschlag aus denselben Lösungen zeigen sehr gute Uebereinstimmung, dagegen ergibt sich z. B. für Kupferoxydhydrat, je nachdem es aus Chlorid oder Sulfat gefällt ist, eine verschiedene Zahl. Der nachweisbar geringe Einfluss des überschüssigen Fällungsmittels wurde hierbei nicht in Rechnung gezogen.

Stellt man sich den Vorgang z. B. bei der Fällung von $BaSO_4$ schematisch auf, so findet man, dass man auch das Volumen des Niederschlags bestimmen kann, es ist:

$$\text{Vol.}(BaCl_2 + mH_2O) + \text{Vol.}(Na_2SO_4 + nH_2O) = \text{Vol.}(BaSO_4) + \text{Volumen}[NaCl + (m+n)H_2O].$$

Die Daten der linken Seite sind alle direct gegeben oder berechenbar, das Volumen der entstehenden Chlornatriumlösung (rechts) aber auch, denn das Gewicht des gebildeten Chlornatriums lässt sich berechnen, das zur Lösung desselben vorhandene Wasser ebenso ($= m + n$), und man kann aus diesen beiden Daten nach den früheren Bestimmungen aus den Tabellen das gesuchte Volumen der Salzlösung finden und durch Subtraction dieser Grösse vom angewandten Volumen das des Niederschlags. Man könnte so also specifische Gewichte von

Niederschlägen in der Lösung selbst bestimmen; eine grosse Genauigkeit ist allerdings nicht zu erwarten, weil der Werth das Volumen des Niederschlags von vier einzeln zu bestimmenden Grössen abhängt: den beiden angewandten Volumen, dem resultirenden der Salzlösung und der gefundenen Dilatation.

Verwendung des Apparates zur Constatirung der Veränderungen der Niederschläge nach dem Fällen.

Wir sehen im Laufe der Zeit bei einer grossen Anzahl von Niederschlägen Veränderungen erfolgen, über deren Natur wir wenig wissen, da uns die chemische Analyse zur Entscheidung solcher Fragen gewöhnlich im Stiche lässt, indem sich die Niederschläge dann auch beim Abfiltriren u. s. w. schon zersetzen. Hier gestattet die dilatometrische Methode oft eine sichere Entscheidung. Findet ein Uebergang von einer Modification in die andere statt, so wird, da die zweite die stabilere sein muss, nach bisherigen Beobachtungen, eine Contraction eintreten. Im anderen Falle könnte höchstens Wasserabspaltung oder anderweitige chemische Zersetzung erfolgen, die eine Dilatation nach sich ziehen muss.

Als interessantes Beispiel hierfür wurde zunächst kohlensaurer Kalk untersucht. Wenn man kohlensauren Kalk bei ca. 17° im Dilatometer fällt, so beobachtet man, dass das Volumen eine Zeit lang, 10—15 Minuten, immer noch zunimmt, während die Fällungen mit Barium- und Strontiumcarbonat in dieser Zeit schon beendet sind. Damit stimmt auch das Aussehen der Niederschläge überein. Letztere fallen sehr schnell krystallinisch nieder, während Calciumcarbonat viel langsamer ebenso krystallinisch wird. In der Annahme, dass sich hier erst wasserhaltiger amorpher Niederschlag abscheidet, der sich aber schnell zersetzt, versuchte man, durch Fällen bei 0° das Hydrat möglichst unzersetzt zu erhalten, der Versuch gelang. Nach der Mischung und ersten Dilatation vergrösserte sich das Volumen bei 0° nur noch sehr wenig; als man es aber auf 17° erwärmte, trat eine grössere Dilatation auf als der Temperaturerhöhung entsprach, und beim Wiederabkühlen auf 0° wurde der alte Stand bei weitem nicht wieder erreicht, es hatte also eine dauernde Dilatation stattgefunden. Folgendes sind die Zahlen von 2 Versuchen:

	nach 20 Min. Stand, nach dem Mischen bei 0°	Stand nach dem Erw. auf 17° und wieder Abkühlen auf 0°	Zersetzungs-dilatation	Zers. Dilatation pro Molecül $CaCO_3$
19,8 ccm 1,082 = Normal-$CaCl_2$-Lös. + 22,5 ccm Normal-Na_2CO_3-Lösung	475,0	510,5	+ 45,5	+ 4,24
15,0 ccm Zweifach-Normal-$CaCl_2$-Lös. 32,00 ccm Normal-Na_2CO_3-Lösung	572,0	635,0	+ 63,0	+ 4,20

Ganz entsprechend war auch das Aussehen des Niederschlags. Bei 0° erschien er amorph wie Thonerde und erfüllte — voluminös — das ganze Gefäss. In dem Maasse, wie das Dilatometer eine Umsetzung anzeigte, wurde er krystallinisch und fiel nieder. Wäre der amorphe Niederschlag ein amorpher wasserfreier kohlensaurer Kalk, so könnte der Uebergang desselben in die krystallinische nach allen bisherigen Beobachtungen dichtere Modification nur eine Contraction bedingen, die dabei auftretende Dilatation macht es daher unzweifelhaft, dass in dem amorphen Niederschlag ein hydratisirtes Carbonat vorliegt, eine Thatsache, die bisher vermuthet wurde, aber wohl noch nicht bewiesen war.

Beim Fällen der Haloidsalze des Bleis, einer Reaction, die man für sehr einfach und glatt verlaufend hält, zeigt das Dilatometer, dass der Process ziemlich complicirt sein muss; es findet nicht nur, lange nachdem die Temperaturausgleichung stattgefunden hat, eine langsame aber stetige Volumenzunahme statt, sondern neue Mengen Fällungsmittel gaben, nachdem schon mehr als die zum Ausfällen nöthigen Mengen Haloidsalz (Kalisalz) zugesetzt waren, noch grosse Dilatationen. Aus zahlreichen Versuchen mit Chlor-, Brom- und Jodblei, bei denen es indess nicht gelungen ist, irgend welche Regelmässigkeiten aufzufinden, folgt, dass hier noch nicht studirte chemische Nebenreactionen stattfinden müssen; rein physikalischer Natur können diese deshalb nicht sein, weil sie von einer Dilatation begleitet sind, und stabilere Formen als die dichteren nur unter Contraction entstehen.

Verwendung des Dilatometers zur Bestimmung von Reactionsgeschwindigkeiten.

Man hat, besonders zur Ermittelung von Affinitätsgrössen, die Geschwindigkeiten verschiedener Reactionen bestimmt. Ein in dieser Beziehung viel bearbeitetes Beispiel ist die Inversion des Rohrzuckers durch verschiedene Säuren. Der dabei ver-

laufende chemische Process besteht bekanntlich in einer Wasseraufnahme des Rohrzuckers und Spaltung des Productes in zwei Zuckerarten, Dextrose und Lävulose, entsprechend der folgenden Gleichung:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Die Säure tritt also nicht direct in Reaction. Bisher hat man den Grad der Zersetzung durch Polarisation bestimmt. Das Verfahren ist aber sehr mühsam und bietet besondere Schwierigkeit, weil während der doch 1—2 Minuten dauernden Messung der Process schon weiter geht und eventuell Störungen erleidet, auch gibt die eintretende Volumenänderung einen Fehler in der Bestimmung, der bis über $1^0/_0$ betragen kann, indem dadurch die in der Volumeneinheitlösung enthaltene Substanzmenge sich ändert.

Diese Volumenänderung bietet nun ein sehr geeignetes Mittel zur Verfolgung des Grades der Inversion in jedem Zeitmomente ohne Störung des Processes und bei beliebiger Temperatur.

Da bei dem Processe Wasser gebunden wird, war eine Contraction zu erwarten, deren Grösse ein Maass für den Grad der Zersetzung bilden könnte. Die angestellten Versuche haben beides bestätigt. Dieselben wurden so ausgeführt, dass in das obere Gefäss des Dilatometers die Rohrzuckerlösung gebracht wurde, in das untere die zur Invertirung dienende verdünnte Säure. Nachdem der Temperaturausgleich stattgefunden hatte, wurden die Lösungen durch Oeffnen des Hahnes *a* (s. Figur) und leises Schwenken des Apparates gemischt und in Zeiträumen von 5 bis 25 Minuten die Temperatur des Bades und der Stand in der Capillare beobachtet und letztere auf die Anfangstemperatur reducirt. Da die specielle Verfolgung der Reactionsgeschwindigkeit ihrer absoluten Grösse nach und in ihrer Abhängigkeit von Temperatur, Concentration, Säuremenge und Inversionsvermögen zu weit geführt hatte, wurden nur Versuche mit Salzsäure gemacht; ein regelmässiger Verlauf der Geschwindigkeitscurven bildet den Beweis für die Brauchbarkeit des Dilatometers zu diesen Zwecken.

Ein kleiner Uebelstand der Dilatometermethode liegt bei dieser Messung darin. dass zunächst eine Mischungscontraction der beiden Lösungen auftritt, nach deren in wenigen Minuten

erfolgten Beendigung man erst an der Capillare die eigentliche Reaction verfolgen kann.

In derselben Weise wie die Inversion des Rohrzuckers lassen sich andere allmählich vor sich gehenden Reactionen, z. B. auch Esterificationen mit dem Dilatometer verfolgen.

Die vorstehenden Versuche haben die vielfache Anwendungsfähigkeit der beschriebenen dilatometrischen Methode gezeigt und einzelne neue Thatsachen, z. B. dass das frisch gefällte amorphe Calciumcarbonat ein Hydrat ist, bewiesen. Dieselbe wird ein bequemes Mittel bieten, neben den Wärmetönungen die Volumenänderungen in Rücksicht zu bestimmen.

Zum Schlusse sei es mir vergönnt, Hrn. Professor Dr. Eilhard Wiedemann für die reiche Anregung zu der Arbeit, sowie die Unterstützung, welche er mir bei derselben zu Theil werden liess, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Erlangen, Physikalisches Institut.

XIV. *Notiz über die Doppelbrechung in zähflüssigem Gummi; von H. Ambronn.*

Gewisse Gummisorten, zu denen insbesondere das Gummi der Kirschbäume gehört, haben, wie von V. v. Ebner[1]) zuerst gezeigt wurde, die merkwürdige Eigenschaft, dass sie im gewöhnlichen Zustande auf Zug und Druck optisch umgekehrt wie Glas reagiren, während andere Gummiarten, z. B. das arabische, bei Spannungen das normale optische Verhalten zeigen. Diese optischen Eigenthümlichkeiten versuchte ich[2]) durch die Annahme einer micellaren Structur im Sinne Nägeli's zu erklären; ich konnte eine Reihe Versuche anführen, die entschieden für das Vorhandensein sehr kleiner, optisch und räumlich anisotroper Theilchen sprechen, welche infolge von Spannungen aus ihrer Lage rücken und einer gleichsinnigen Orientirung zustreben. Man könnte demnach erwarten, dass man bei geeigneter Mischung zweier sich optisch entgegengesetzt verhaltenden Gummiarten z. B. des arabischen Gummis und desjenigen der Kirschbäume eine Masse erhalten würde, die bei Zug und Druck neutral bleibt. Ich habe jene Erwartung

1) V. v. Ebner, Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie organischer Substanzen. Leipzig 1882. p. 28.

2) Ambronn, das optische Verhalten und die Structur des Kirschgummis. Ber. d. deutschen botan. Ges., 7. p. 103 f. 1889.

bestätigt gefunden. Aus zähflüssigem Gummi lassen sich bekanntlich leicht Fäden ziehen; diese Fäden sind stark doppelbrechend, und zwar bei Kirschgummi in Bezug auf die Längsrichtung negativ, bei arabischem Gummi dagegen positiv.

Mischt man nun im dünnflüssigen Zustande die beiden Colloide und lässt dann wieder bis zu dem Grade der Consistenz eintrocknen, bei welchem sich bequem Fäden aus der Masse ziehen lassen, so kann man je nach dem Mischungsverhältnisse — über welches ich genauere quantitative Angaben zur Zeit noch nicht machen kann — alle Abstufungen im Grade und im Sinne der Doppelbrechung und natürlich auch ganz neutrale Fäden herstellen.

Kundt[1]) und de Metz[2]) haben in colloidalen Flüssigkeiten durch schnelle Bewegung Doppelbrechung erhalten, aber stets in demselben Sinne wie bei Glas. Beide Forscher haben jedoch nur solche Colloide benutzt, die auch im stark gequollenen Zustande in gleichem Sinne reagiren. Es ist nun wohl zu erwarten, dass jene Gruppe von Gummiarten, denen das Kirschgummi angehört, auch in dünnflüssigen Lösungen bei sehr schneller Rotation sich optisch entgegengesetzt verhält. Leider konnte ich bisher derartige Versuche nicht ausführen, doch glaube ich, aus den Eigenschaften der zähflüssigen Substanzen mit Sicherheit auf das Resultat schliessen zu dürfen. Es wäre dann ferner möglich, dünnflüssige Mischungen herzustellen, welche bei sehr schneller Rotation gleichfalls alle Abstufungen im Sinne und Grade der Doppelbrechung zeigen müssten. Es wäre wohl auch denkbar, dass bei Mischungen, die dem neutralen Zustande nahe kommen, nicht blos der Grad, sondern auch der Sinn der Doppelbrechung von der Schnelligkeit der Bewegung abhinge. Auch der Wassergehalt dürfte hierfür nicht belanglos sein; ich schliesse dieses Letztere aus dem Umstande, dass bis zur kautschukartigen Consistenz eingetrocknete Lamellen einer Mischung, aus welcher im zähflüssigen Zustande neutrale Fäden hergestellt werden konnten, bei Spannungen nicht mehr neutral blieben, sondern wiederum starke Doppelbrechung im Sinne des arabischen Gummis ergaben.

---

1) Kundt, Wied. Ann. **13.** p. 110. 1881.
2) de Metz, Wied. Ann. **35.** p. 497. 1888.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1889. ANNALEN № 10.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXVIII.

I. *Die Bestimmung von Dielectricitätsconstanten mit Hülfe des Telephons*[1]; *von A. Winkelmann.*

(Hierzu Taf. II Fig. 1.)

Bei Gelegenheit von Versuchen, die für einen hier nicht näher anzugebenden Zweck ausgeführt wurden, fiel mir die ausserordentliche Empfindlichkeit auf, durch welche das Telephon wechselnde electrische Ladungen von Metallplatten selbst in grossen Entfernungen von den letzteren anzeigte. Diese Thatsache führte zu dem Gedanken, das Telephon zur Bestimmung von Dielectricitätsconstanten zu verwerthen und insbesondere zu untersuchen, ob sich auf diesem Wege ebenfalls die grossen Werthe ergeben, welche in neuerer Zeit für einige Flüssigkeiten gefunden wurden.[2])

Im Folgenden wird zuerst der Apparat und die Untersuchungsmethode (§ 1) beschrieben, dann werden die Beobachtungen an festen Körpern (§ 2) mitgetheilt, welche dazu dienen sollten, über die Brauchbarkeit der Methode ein Urtheil zu gewinnen und verschieden zusammengesetzte Gläser zu prüfen; endlich folgt die Untersuchung der Flüssigkeiten (§ 3), welche zeigt, dass auch die vorliegende Methode in Uebereinstimmung mit Cohn und Arons für den Aethylalkohol einen sehr grossen Werth für die Dielectricitätsconstante liefert.

§ 1. Beschreibung des Apparates und der Methode.

Der Apparat besteht aus drei kreisförmigen Messingplatten P_1, P_2 und Q (Fig. 1). Die Platten P_1 und P_2,

1) Im Auszuge in der Sitzung der med.-naturw. Gesellschaft in Jena vom 31. Mai 1889 mitgetheilt.

2) Cohn u. Arons, Wied. Ann. 33. p. 21. 1888, fanden z. B. für Aethylalkohol den Werth 26,5.

von gleicher Grösse, haben einen Durchmesser von 19 cm, die Platte Q einen solchen von 10 cm; die Dicke der drei Platten ist 0,53 cm. Die Platte Q wird von den Holzsäulen S_1, S_2 getragen, indem dünne Messingansätze der Platten in kleine Cylinder von Ebonit münden, welch' letztere auf den Säulen aufliegen. Mit den Platten P_1 und P_2 sind die Messingdrähte a_1 und a_2 verbunden, welche durch die Holzsäulen s_1 und s_2 getragen werden; diese Holzsäulen sind auf den Schlitten A_1 und A_2 befestigt; letztere sind auf der Schiene BC verschiebbar. Die Schiene hat eine Länge von 50 cm und trägt auf der Mitte eine Theilung von 30 cm in Millimetern, welche so angebracht ist, dass der Theilstrich 15 nahezu in der Mitte der Schiene sich befindet. Die Schlitten A_1 und A_2 tragen in kleinen Ausschnitten zwei Nonien, welche die Stellung der Schlitten bis auf 0,1 mm direct abzulesen gestatten und noch 0,05 mm sicher schätzen lassen. Um die drei Platten einander parallel zu stellen, sind die nöthigen Schrauben an den Schlitten angebracht, ferner ist die mittlere Platte Q um eine horizontale Axe drehbar und die Säule S_2 in dem Boden der Fussplatte etwas verschiebbar.

Die Methode der Untersuchung war folgende. Mit der mittleren Platte Q wird das eine Ende eines secundären Stromkreises eines kleinen Inductionsapparates, welcher im Nebenzimmer aufgestellt ist, verbunden, während das andere Ende dieses Kreises zur Erde abgeleitet ist. Hierdurch wird die Platte Q entsprechend den Unterbrechungen des Inductionsapparates geladen und entladen, und diese Ladungen wirken influenzirend auf die Platten P_1 und P_2. Verbindet man mit a_1 das eine Ende des Telephondrahtes, während das andere Ende frei in der Luft schwebt oder zur Erde abgeleitet ist, so hört man im Telephon die einzelnen Ladungen und Entladungen. Der Ton wird um so stärker, je näher die Platte P_1 an Q heranrückt, aber auch in der grössten Entfernung, welche der Apparat gestattet, ist der Ton noch sehr deutlich. Es ist indessen gar nicht nöthig, das eine Ende des Telephondrahtes mit einer der Platten P zu verbinden, um im Telephen den Ton zu hören; es genügt hierzu schon, dass das eine Ende des Telephondrahtes zur Erde

abgeleitet sei, und dass das andere Ende in nicht zu grosser Entfernung vom Apparat frei in der Luft schwebt; selbst in Abständen von 1,5 m ist dann im Telephon der Ton noch wahrzunehmen. Ich führe dies nur an, um auf die grosse Empfindlichkeit des Telephons für Ladungsschwankungen hinzuweisen.

Verbindet man nun das eine Telephonende mit a_1, das andere mit a_2, so wird der Ton im Telephon ein Minimum, wenn beide Platten P eine gleich starke Einwirkung von Q aus erfahren. Der Ton im Telephon verschwindet nicht vollkommen, es lässt sich aber auf das Minimum durch Verschiebung einer der beiden Platten P gut einstellen; diese Einstellung ist um so schärfer und sicherer, je näher beide Platten bei Q stehen.

Nachdem durch mehrfache Einstellungen die Stelle für das Tonminimum ermittelt ist, wird eine dielectrische Platte oder Flüssigkeitsschicht zwischen Q und eine der beiden Platten P gebracht. Es wird hierdurch der Ton im Telephon wieder hörbar, und es muss eine der beiden Platten um eine bestimmte Strecke verschoben werden, damit der Ton von neuem verschwindet. Für die Genauigkeit ist es vortheilhaft, diejenige Platte zu verschieben, durch deren Annäherung an Q der Ton zum Verschwinden gebracht wird.

Ist die Dicke der Luftschicht zwischen Q und P_1, resp. P_2 ohne dielectrische Zwischenschicht a, die Dicke des Dielectricums d, die Dielectricitätsconstante desselben D, und wird die Platte P von der ersten Stellung aus um x verschoben, damit der Ton von neuem verschwinde, so hat man:

$$(1) \qquad a - x = a - d + \frac{d}{D}.$$

Daher:

$$(1_a) \qquad D = \frac{d}{d - x}.$$

Diese Formel ist in vollkommener Uebereinstimmung mit der Formel, durch welche Gordon[1]) die Dielectricitäts-

---

1) Gordon, Mascart, Statische Electricität, übersetzt von Wallentin. Wien 1885. 1. p. 894. Wiedemann, Galv. 3. Aufl. 2. p. 39.

constanten bestimmt hat. Gordon benutzte aber fünf Platten und ein Electrometer, während in der eben beschriebenen Methode nur drei Platten und ein Telephon Verwendung finden.

In der obigen Gleichung (1) ist die Dicke der Luftschicht vor Einführung des Dielectricums auf beiden Seiten der Platte Q gleich a gesetzt; man könnte deshalb die Stellung der beiden Platten vor Einführung des Dielectricums ohne Versuche ermitteln. Indessen ist es doch vortheilhaft, die Stellung durch Versuche festzustellen, weil, wenn die Symmetrie der Anordnung auf beiden Seiten von Q nicht ganz vollkommen ist, das Tonminimum nicht genau dann auftritt, wenn die beiden Abstände gleich sind. Für die Ableitung der obigen Gleichung ist eine kleine Unsymmetrie nicht von Belang, weil in jedem Fall die beiden Grössen, welche an erster Stelle auf beiden Seiten der Gleichung (1) stehen, electrisch gleichwerthig sind.

§ 2. Feste Körper.

Als Beispiel werde die Beobachtung bei einer Glasplatte angeführt, deren Dicke 3,07 mm war.

Die Versuche wurden begonnen mit eingeschalteter Glasplatte zwischen P_1 und Q.

Der Nonius von P_1 zeigte 101,00 mm.

Der Nonius von P_2 zeigte im Mittel von sechs Einstellungen:

181,95	182,00	Mittel 181,99.
2,00	00	
2,00	00	

Die ersten drei Werthe ergaben sich, wenn man von links aus den Schlitten bis zum Verschwinden des Tones verschob, die letzten drei Werthe, wenn man den Schlitten von rechts aus annäherte.

Dann wurde die Glasplatte fortgenommen, der Nonius der Platte P_2 auf 181,99 eingestellt und nun die Platte P_1 bis zum Verschwinden des Tones verschoben; es ergab sich:

103,60	103,65	Mittel 103,61.
55	65	
60	65	

Es ist daher $x = 103,61 - 101,00 = 2,61$

$d = 3,07$; $D = 6,67$.

In der folgenden Tabelle ist eine Reihe von Dielectricitätsconstanten mitgetheilt, welche in der angegebenen Weise für einige feste Körper gefunden wurden. Die Dicke der Platten, deren Durchmesser mindestens 21 cm betrug, oder, wenn sie quadratisch angewandt wurden, deren Seite gleich 21 cm war, wurde mit einem Dickenmesser, dessen Angaben bis auf 0,03 mm genau war, an verschiedenen Stellen ermittelt; ausserdem wurde durch zwei Fühlhebel die Dicke in der Mitte der Platte mit derjenigen am Rande verglichen.

Tabelle I.

Substanz	Dicke d in mm	Verschiebung x in mm	Dielectricitätsconst. D	Mittelwerth von D	Dielectricitätsconstanten nach anderen Beobachtern
Glas (Spiegelglas)	3,07 „	2,61 2,58	6,67 6,26	6,46	6,10 Wüllner[1]) 5,83 Schiller[2])
Glas (Spiegelglas)	6,96	6,00 6,08	7,25 7,90	7,57	
Glas (enthält kein Blei)	26,23	22,56 22,56 22,45 22,53 22,58	7,16 7,16 6,94 7,09 7,18	7,11	
Glas (enthält 45 Procent Bleioxyd)	21,46	18,37 18,65 18,50 18,67 18,66	6,94 7,64 7,25 7,69 7,67	7,44	6,57 bis 10,1 Hopkinson[3]) 8,0 bis 8,1 Gordon[4])
Ebonit	4,90	3,10 3,10	2,72 2,72	2,72	3,15 Boltzmann[5]) 3,48 „ [6]) 2,56 Wüllner[1]) 2,28 Gordon[4]) 2,21 Schiller[2])
Paraffin	4,90 „ 8,20 „	2,13 2,13 4,50 4,48	2,13 2,13 2,22 2,20	2,13 2,21	2,32 Boltzmann[5]) 2,32 „ [6]) 1,96 Wüllner 2,29 Hopkinson[3]) 1,99 Gordon[4]) 1,68 bis 1,89 Schiller[2])

1) Wüllner, Experimentalphysik. 4. Aufl. 4. p. 333.
2) Schiller, Pogg. Ann. 152. p. 535. 1874.
3) Hopkinson, s. Mascart, Statische Electricität, übersetzt v. Wallentin. Wien 1855. 1. p. 890.
4) Gordon, s. Mascart, l. c. 1. p. 894.
5) Boltzmann, Wien. Ber. II. Abth. 67. p. 17. 1873.
6) Boltzmann, Wien. Ber. II. Abth. 70. p. 339. 1875.

Substanz	Dicke d in mm	Verschiebung x in mm	Dielectricitäts-const. D	Mittelwerth von D	Dielectricitätsconstanten nach anderen Beobachtern
Schellack	4,90	3,35	3,16	3,16	2,95 bis 3,73 Wüllner[1])
	9,65	6,43	3,00	3,04	2,74 Gordon[2])
	„	6,51	3,08		

Die vorliegenden Zahlen zeigen eine genügende Uebereinstimmung unter sich, sobald sicher die gleiche Substanz vorliegt. Beim Paraffin und beim Schellack wurden zuerst die dickeren Platten untersucht, alsdann diese abgedreht und bei einer geringeren Dicke geprüft. Die Differenzen in den Mittelwerthen werden durch kleine Beobachtungsfehler erklärt.

Um den Einfluss der Zusammensetzung des Glases auf die Grösse der Dielectricitätsconstanten zu untersuchen, wurden zwei Gläser benutzt, von denen das eine 45 Proc. Bleioxyd enthielt, während das andere ohne Blei war.[3]) Der Unterschied der gefundenen Dielectricitätsconstanten ist nur gering; es ergaben sich die Werthe 7,44 und 7,11. Bei dieser kleinen Differenz schien es nicht lohnend, noch weitere Glassorten zu prüfen.

Die benutzte Methode gibt, wie die Formel (1_a) unmittelbar erkennen lässt, um so genauere Werthe, je kleiner die Dielectricitätsconstante der untersuchten Substanz ist, wenn, wie es thatsächlich der Fall war, die Sicherheit der Einstellung nicht von der Dielectricitätsconstante selbst abhängig ist. Setzt man z. B. in jedem Falle eine Schichtdicke $d = 5$ mm voraus, und nimmt man einen Einstellungsfehler von 0,04 mm an, so bedingt dieser bei einer Dielectricitätsconstante $= 2$ nur einen Fehler von 1,6 Proc., bei einer Dielectricitätsconstante $= 30$ dagegen einen solchen von 27,2 Proc. Die folgende Tabelle gibt eine kleine Uebersicht.

1) Wüllner, Experimentalphysik. 4. Aufl. 4. p. 333.

2) Gordon, s. Mascart, Statische Electricität, übersetzt von Wallentin. Wien 1885. 1. p. 894.

3) Die Benutzung der beiden Gläser, welche später zu Fernrohrrohrobjectiven verwendet sind, verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. Schott in Jena.

Schichtdicke $d = 5$ mm.

Dielectricitätsconstante D	Einfluss eines Fehlers von 0,04 mm in x auf D absolut	in Procenten
2	0,032	1,6
5	0,204	4,0
10	0,832	8,2
20	3,48	17,2
30	8,16	27,2

Würde der Einstellungsfehler unabhängig von der Dicke der eingeschalteten Substanz sein, so würde die Anwendung einer grossen Schichtdicke für die Genauigkeit der Bestimmung vortheilhaft sein, wie ebenfalls die Gleichung (1_a) direct zeigt. Diese Unabhängigkeit besteht aber nicht. Bezeichnet man die Tonstärke mit i, die Entfernung einer der äusseren Platten P von der mittleren Platte Q mit s, so ist di/ds um so kleiner in der Nähe des Tonminimums, je grösser s ist. Je dicker aber die eingeschaltete Substanz ist, um so grösser wird nothwendig auch s sein, und daher ist dann di/ds kleiner als bei Anwendung einer dünneren Platte. Dieses Resultat wird durch die Beobachtung direct bestätigt: bestimmt man das Tonminimum des Telephons, indem man von rechts und von links aus einstellt, so wird die Differenz dieser Einstellungen um so grösser, je grösser unter sonst gleichen Umständen die Dicke der eingeschalteten Substanz ist.

Wie die Formel für D zeigt, ist die Dicke a der Luftschicht, welche zwischen je zwei Metallplatten vor dem Einschalten der untersuchten Substanz vorhanden ist, ohne Einfluss auf das Endresultat. Diese Forderung wird innerhalb nicht zu weiter Grenzen bestätigt. Nimmt man aber die Entfernung a sehr gross, so tritt einerseits, wie schon erwähnt, eine grössere Unsicherheit in der Einstellung auf, und andererseits ist die Bedingung, unter welcher die Gleichung (1) gültig ist, dass nämlich die Schichtdicke klein gegenüber dem Durchmesser der Platten sei, nicht mehr erfüllt; man darf daher in diesem Falle eine Unabhängigkeit von der Grösse a nicht mehr erwarten. Ferner wird, falls die Luftschicht a nur wenig grösser als die Dicke d der später einzuschaltenden Substanz ist, letztere beim Einsetzen zwischen die Platten nothwendig sehr nahe an die mittlere Platte, welche starke Ladungen erhält, herangerückt und

hierdurch — wahrscheinlich durch directen Uebergang der Electricität — eine Abweichung veranlasst. Trotz der angegebenen Grenzen gibt es einen hinreichend grossen Bereich, in welchem D unabhängig von der Dicke der Luftschicht sich ergibt und die so gefundenen Werthe sind in die Tabelle I aufgenommen.

Es ist schon von verschiedenen Seiten hervorgehoben, dass die Grösse der Dielectricitätsconstanten eine Function der Ladungsdauer des Dielectricums ist und mit abnehmender Ladungsdauer selbst abnimmt; nur bei „vollkommenen" Isolatoren scheint die Dielectricitätsconstante von der Ladungsdauer nahezu unabhängig zu sein. Nach Romich und Nowak[1]) ergab Glas bei alternirender Ladung (etwa ein Ladungswechsel pro Secunde) für die Dielectricitätsconstante den Werth 7,5, bei dauernder Ladung den zwanzigmal grösseren Werth 159. Schiller[2]) erhielt für weisses Spiegelglas bei einer Ladungszeit von $0{,}0_4859$ Sec. den Werth 5,78, bei einer Ladungszeit von etwa $^1/_{20}$ bis $^1/_{25}$ Sec. den Werth 6,34. Nach Curie[3]) nimmt die Dielectricitätsconstante mit wachsender Ladungszeit bei amorphen Körpern (Glas, Ebonit) bedeutend zu; bei einigen Krystallen (Quarz, Kalkspath) ist dagegen der Einfluss der Ladungszeit sehr gering. — Ich hatte die Absicht, den Einfluss der Ladungszeit ebenfalls zu untersuchen und konnte bis zu 3000 Unterbrechungen in der Secunde heraufgehen. Die Tonstärke des Telephons war aber, wahrscheinlich infolge etwas ungleichmässiger Berührungen bei Anwendung eines Schleifcontactes, nicht so constant, um eine hinreichende Genauigkeit bei der Einstellung zu erzielen. Deshalb musste ich zunächst von einer weiteren Verfolgung des Gegenstandes nach dieser Richtung absehen und bemerke nur noch, dass in den mitgetheilten Versuchen die Ladungsdauer etwa $^1/_{340}$ Secunde war.

§ 3. Flüssigkeiten.

Nachdem durch die vorhergehenden Versuche an festen Körpern die Brauchbarkeit der Methode sich gezeigt hatte,

1) Romich u. Nowak, Wien. Ber. II. Abth. **70.** p. 406. 1875.
2) Schiller, Pogg. Ann. **152.** p. 535. 1874.
3) Curie, Beibl. **12.** p. 858. 1888.

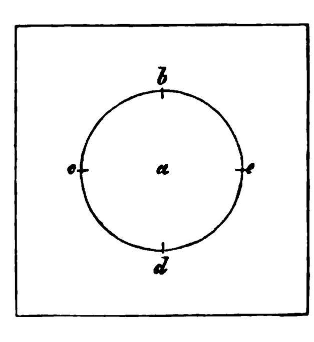
wurde eine Reihe von Flüssigkeiten untersucht. Es wurden hierzu Glaströge von quadratischer Form mit 21 cm Seite verwandt; die Glasscheiben, deren Dicke zwischen 1,15 und 1,35 mm variirte, wurden durch drei Glasstreifen von 7 mm Breite, denen sorgfältig die gleiche Dicke gegeben war, getrennt und mit einem Kitt von Zinkoxyd und Wasserglas befestigt; man erhielt so einen parallelepipedischen Kasten. Die Dicke der in dem Kasten eingeschlossenen Luftschicht wurde dadurch ermittelt, dass man zuerst die Dicke der Glasscheiben und darauf die Dicke des Kastens an verschiedenen Stellen ermittelte; die Differenz liefert alsdann die Dicke der Luftschicht.

Bei den Versuchen wurde der leere Kasten zwischen die Platte Q und eine der Platten P des Apparates gestellt und dann das Tonminimum des Telephons ermittelt; darauf wurde, ohne sonst etwas an dem Apparate zu ändern, der oben offene Glaskasten mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Um das Tonminimum des Telephons wieder herzustellen, war eine Verschiebung einer der beiden Platten P erforderlich, deren Grösse gemessen wurde. Die Berechnung der Dielectricitätsconstanten geschieht in derselben Weise wie bei den festen Körpern.

Die Dielectricitätsconstanten der Flüssigkeiten, welche in der gegebenen Art ermittelt wurden, waren nicht unbeträchtlich grösser, als die Werthe, welche von anderen Beobachtern angegeben sind, und zwar zeigte sich diese Differenz bei allen Flüssigkeiten ohne Ausnahme. Daher lag die Vermuthung nahe, dass bei allen Flüssigkeiten der gleiche Umstand die Vergrösserung der gesuchten Werthe herbeiführe. Dieser Umstand wurde in der Durchbiegung der Glasplatten gefunden, welche den Kasten zusammensetzen; es wird hierdurch die Dicke der Flüssigkeitsschicht grösser als bei nicht gefülltem Kasten die Dicke der Luftschicht ist. Wenn man bedenkt, dass, wie aus den Dimensionen sich ergibt, durch Einfüllen einer Flüssigkeit von der Dichtigkeit Eins in das Innere des Kastens, ein Druck von 4 kg auf eine Wand von 400 qcm Fläche sich herstellt, so ist eine beträchtliche Durchbiegung der Seitenwände nicht auffallend.

Diese Durchbiegung wurde direct mittelst Anlegen von

zwei empfindlichen Fühlhebeln (Vergrösserung gleich 26) gemessen, indem die Stellung dieser Fühlhebel einmal bei leerem, dann bei gefülltem Glastrog bestimmt wurde. Entsprechend der mittleren Platte *Q* des Apparates gegenüber dem Glastrog wurde die Vermehrung der Dicke des Glastroges infolge des Einfüllens an fünf Stellen *a*, *b*, *c*, *d*, *e* (s. Figur) gemessen; die vier letzten Punkte liegen auf einem Kreise, dessen Mittelpunkt *a* ist, und dessen Durchmesser gleich dem Durchmesser der Platte *Q* ist.



Die Vermehrung der Dicke betrug bei Einfüllung von Terpentinöl, dessen specifisches Gewicht 0,87 war:

bei	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*
mm	0,241	0,206	0,153	0,142	0,145.

Die Dicke der Glasscheiben war 1,35, resp. 1,22 mm.

Aus den angegebenen Werthen ist die Vermehrung der Schichtdicke derjenigen Flüssigkeitsmasse zu berechnen, welche der Platte *Q* des Apparates gegenüber liegt. Um die mittlere Schichtdicke zu erhalten, kann man mit genügender Genauigkeit annehmen, die Vermehrung bestehe in einem Cylinder von der Höhe $m = (b+c+d+e)/4$ und einer Kugelkappe von der Höhe $(a-m)$. Nach den obigen Zahlen ist $m = 0{,}161$ mm und verwandelt man die Kugelkappe in einen Cylinder mit gleicher Grundfläche, so wird die Cylinderhöhe $= 0{,}027$ mm. Die mittlere Vermehrung der Schichtdicke ist daher $0{,}161 + 0{,}027 = 0{,}188$ mm.

Bei dem zweiten Kasten, welcher dünnere Glasplatten besass, ist die Vermehrung der Schichtdicke noch bedeutender; dieselbe betrug 0,282 mm bei Einfüllung mit Terpentinöl.

Um für andere Flüssigkeiten die Vermehrung der Schichtdicke zu erhalten, wurden keine neuen Messungen ausgeführt, sondern dieselbe nach der Formel:

$$\delta_2 = \delta_1 \cdot \frac{s_2}{s_1}$$

berechnet. Hier bedeutet δ_1 die Vermehrung der Schichtdicke für eine Flüssigkeit vom specifischen Gewicht s_1; δ_2

und s_2 stellen die entsprechenden Grössen für eine zweite Flüssigkeit dar.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Werthe zusammengestellt; die angegebene Schichtdicke der Flüssigkeit ist bereits corrigirt.

Tabelle II.

Flüssigkeit	Schichtdicke d in mm	Verschiebung x in mm	Dielectricitätsconst. D	Mittelwerth von D	Dielectricitätsconstanten nach anderen Beobachtern
Benzol	5,258	3,13	2,47	2,43	2,20 Silow [1])
	"	3,14	2,48		2,336 Palaz [2])
	2,912	1,66	2,33		
Petroleum	5,240	2,88	2,22	2,14	2,10 Hopkinson [3])
	2,885	1,49	2,07		2,04 bis 2,07 Silow [1])
					2,11 Wüllner [4])
					2,04 Cohn und Arons [5])
Terpentinöl	5,258	2,89	2,22	2,22	2,22 Silow [1])
	2,912	1,60	2,22		2,26 Wüllner [4])
Aethylalkohol	5,240	5,00	21,8	27,4	26,5 Cohn und Arons [5])
	"	5,043	26,6		
	2,885	2,80	33,9		
	"	2,78	27,5		

Eine Vergleichung der gefundenen Werthe untereinander zeigt eine genügende Uebereinstimmung; selbst die Unterschiede beim Alkohol, die procentisch einen bedeutenden Betrag erreichen, werden durch kleine Beobachtungsfehler erklärt, wie sich am deutlichsten aus den beiden letzten Werthen ergibt. Die Differenz in der Einstellung beträgt hier nur 0,02 mm, und diese Grösse hat in der Dielectricitätsconstante eine Aenderung von 33,9 auf 27,5 zur Folge. Die durch die vorliegende Methode erreichbare Genauigkeit ist, wie schon erwähnt wurde, bei grossen Dielectricitätsconstanten nur gering; der mittlere Fehler in dem Resultat des Alkohols beträgt 10 Proc.

Vergleicht man die Mittelwerthe der gefundenen Dielec-

1) Silow, Pogg. Ann. **156.** p. 389. 1875.
2) Palaz, Beibl. **11.** p. 259. 1887.
3) Hopkinson, Beibl. **6.** p. 113. 1882.
4) Wüllner, Experimentalphysik. 4. Aufl. **4.** p. 333.
5) Cohn u. Arons, Wied. Ann. **33.** p. 21. 1888.

tricitätsconstanten mit den Resultaten anderer Beobachter, so zeigt sich auch hier eine hinreichende Uebereinstimmung; insbesondere wird der grosse Werth, welcher von Cohn und Arons für die Dielectricitätsconstante des Aethylalkohols ermittelt wurde, auch hier gefunden. Da nach der Natur der hier angewandten Methode die Unsicherheit des Resultates gleichzeitig mit wachsender Dielectricitätsconstante zunimmt, so ist die von Cohn und Arons benutzte Methode zur Bestimmung hoher Dielectricitätsconstanten unzweifelhaft der ersteren bezüglich der Schärfe der Bestimmung weit überlegen; trotzdem scheint es nicht ohne Interesse, das von Cohn und Arons gefundene Resultat des grossen Werthes für Alkohol nach einer ganz anderen Methode bestätigt zu sehen. Der nahen Uebereinstimmung des hier gefundenen Mittelwerthes mit dem der älteren Beobachtung ist hierbei aus den schon angegebenen Gründen eine Bedeutung nicht beizulegen.

Jena, August 1889.

II. *Ueber die Electricitätsleitung der Gase;*
von Theodor Homén.

(Auszug einer ebengenannten Abhandlung Pars III in Acta Societatis Scientiarum Fennicae, 17. 1888.)

(Hierzu Taf. II Fig. 2—6.)

Der Zweck vorliegender Untersuchung ist, den Widerstand eines Gases bei continuirlichem Durchgange der Electricität zu erforschen, vor allem zu untersuchen, ob und wie, in welchen Einheiten dieser Widerstand gemessen werden kann.

In einer früheren Abhandlung[1]) ist gezeigt, dass bei Leitung der Electricität durch verdünnte Luft der Widerstand im Luftraume in zwei Theile getheilt werden kann, von welchen der eine Theil dem Abstande zwischen den Electroden proportional, der andere von demselben unabhängig ist. Der erstere Theil wurde dem Widerstande des

1) Homén, Wied. Ann. **26.** p. 55. 1885.

Gases selbst, der letztere dem speciell von Hittorf[1]) und Edlund[2]) untersuchten Uebergangswiderstand an den Electroden zugeschrieben. Ich fand, dass der Luftwiderstand dem Drucke proportional ist, dass aber der Uebergangswiderstand an den Electroden bei grosser Verdünnung mit dieser schnell wächst.

Die erwähnten Versuche wurden mit Anwendung von Inductionsströmen ausgeführt. Wenn bei zwei verschiedenen Drucken die Galvanometerausschläge des durchgehenden Stromes für zwei gewisse Schlagweiten gleich waren und nun eine Verlängerung der Schlagweite bei diesen Drucken mit resp. a und b Längeneinheiten ganz dieselbe Herabsetzung der Stromstärke verursachte, so wurden die Widerstände der Luftsäulen a und b bei den beiden Drucken einander gleich gesetzt. Auf diese Weise von Druck zu Druck fortgehend, konnte der Widerstand bei den verschiedenen Drucken verglichen und in willkürlicher Einheit gemessen werden. Ich hoffte jetzt mit Anwendung von galvanischen Strömen, wo die Stromstärke dauernd constant ist, diese Verhältnisse näher studiren und den Gaswiderstand rational messen zu können.

Eine Uebersicht der Entladungsversuche mit galvanischen Strömen von Gassiot[3]), Varley[4]), Hittorf[5]), Warren de la Rue und Hugo Müller[6]) ist in meiner ausführlichen Abhandlung: „Ueber die Electricitätsleitung der Gase“[7]), gegeben. Daselbst ist auch dargelegt, wie Hittorf und Hertz[8]) nachgewiesen haben, dass, wenn der Wider-

---

1) Hittorf, Pogg. Ann. **136.** p. 1 u. 197. 1869; Wied. Ann. **7.** p. 553. 1879.

2) Edlund, K. Sv. Vet. Akad. Handl. **20.** p. 3. 1882; Wied. Ann. **15.** p. 514. 1882.

3) Gassiot, Phil. Trans. **101.** p. 32. 1844; Pogg. Ann. **119.** p. 131. 1863.

4) Varley, Proc. Roy. Soc. **17.** p. 236. 1871.

5) Hittorf, Wied. Ann. **7.** p. 553. 1879; **20.** p. 705. 1884 u. **21.** p. 90. 1884.

6) Warren de la Rue u. Hugo Müller, Phil. Trans. **169.** p. 155. 1878; **171.** p. 65. 1879.

7) Th. Homén, Acta Soc. Sc. Fennicae. **16.** p. 25. 1886.

8) Hertz, Wied. Ann. **19.** p. 782. 1883.

stand in der Leitungsbahn nicht allzu gross ist, die Entladung einer grossen galvanischen Säule durch eine Geissler'sche Röhre wirklich continuirlich ist. Weiter zeigte sich bei den obenerwähnten Untersuchungen von Varley, Hittorf, Warren de la Rue und Hugo Müller die Potentialdifferenz zwischen den Electroden einer Geissler'schen Röhre, durch welche der galvanische Strom geleitet wurde, constant, von der Stärke des Stromes unabhängig. Dies wollte ich näher prüfen und sowohl den Uebergangswiderstand an den Electroden, als den Gaswiderstand selbst, beide voneinander wohl getrennt, bei verschiedenen Drucken untersuchen und messen.

§ 1. Beschreibung der Apparate.

Als Electricitätsquelle diente eine galvanische Batterie von 1456 Bunsen'schen Chromsäureelementen. Diese waren auf sieben grossen hölzernen Gestellen zu 14 Tauchbatterien aufgestellt. Die Gefässe (aus Glas) zur Aufnahme der Lösung waren 25 cm hoch und von etwas über 5 cm innerem Durchmesser. Die Kohlenplatten, aus möglichst fester Retortenkohle geschliffen, waren 10,5 cm lang, 2 cm breit, die Zinkplatten, gut amalgamirt, zum grössten Theil aber mit Paraffin überzogen, 10 cm lang.

Die Kohlen und Zinke je zweier aufeinander folgender Elemente waren mit ca. 12 cm langen Kupferstreifen aneinander gelöthet (die Enden der Kohlenplatten waren galvanisch verkupfert) und über horizontale Glasröhren gehängt, welche wie die Sprossen einer Leiter in einen hölzernen Rahmen eingepasst waren. Dieser Rahmen konnte mit einer Hebelvorrichtung gehoben und gesenkt, die Platten also schnell und bequem in die Säure getaucht oder aus derselben gehoben werden. Zu jedem Rahmen gehörten 104 ($= 13 \times 8$) Elemente. Die Isolation war bei der erwähnten Vorrichtung sehr vollständig. Die Glasröhren und Kupferstreifen, sowie der untere Theil der Aussenseite der Gefässe waren mit Asphaltlack gefirnisst. Die Batteriegestelle hatten Glasfüsse. Alles Glas war Kaliglas. Alle Contacte wurden durch Quecksilber in Ebonitnäpfchen vermittelt.

Bei der Anwendung zeigte sich, dass die Batterie sehr

gut functionirte. Trotz vieler Benutzung ist die electromotorische Kraft kaum vermindert. Sie beträgt etwa 2 Volt in jedem Element, wird jedoch bei längerer ununterbrochener Anwendung ein wenig vermindert. Ein von der Kleinheit der Zinkoberfläche herrührender Nachtheil bei den Elementen ist, dass der Widerstand nach längerem Gebrauch sehr gross wird. Dies war jedoch bei meinen Versuchen, wo immer grosse Rheostatenwiderstände angewandt wurden, von kleiner Bedeutung.

In den Entladungsröhren aus Glas, 1,6 cm im Durchmesser, wollte ich *den Abstand zwischen den Electroden verändern können, ohne den Druck des Gases zu verändern.* Bei früheren Untersuchungen[1]) hatte ich dies dadurch erreicht, dass die drahtförmigen Electroden durch zwei an den Enden der Röhre, zwischen zwei Korken liegende Oelräume in die Röhre eingeschoben werden konnten. Jetzt wollte ich das Oel vermeiden. Ich hatte daher (s. Fig. 2), die Anode (*a*) mit einem spiralförmigen, übersponnenen, weichen Kupferdraht (*b*) verbunden, durch welchen der Strom eingeleitet wurde. Um die Anode war ein cylindrisches Ebonitstückchen (*d*) von einem etwas kleineren Durchmesser als der innere Durchmesser der Röhre angebracht. In die Oberfläche des Ebonitcylinders war ein weiches Eisenstück versenkt. Wenn die Seite mit dem Eisenstück nach oben gerichtet war, konnte mit einem Hufeisenmagnet der ganze Cylinder mit der Anode von aussen hin und her geschoben werden, ohne dass man den Luftdruck im mindesten veränderte. An zweien an die Röhre angeklebten Papierscalen konnte der Abstand zwischen den Electroden genau abgelesen werden. Aus später angegebenen Gründen wurden zwei Entladungsröhren mit ungleichen Electroden gleichzeitig in Verbindung mit der Luftpumpe gesetzt. In der einen bestanden die Electroden aus Aluminiumdraht, dessen vorderer Theil spiralförmig zu einer Scheibe (*a* und *c*) aufgerollt war. Der hintere, gerade Theil des Electrodendrahtes war von einem feinen Glasrohr umgeben, sodass die Elec-

---

1) Homén, Elektriska motståndet hos förtunnad luft. Helsingfors 1883; Wied. Ann. 26. p. 55. 1885.

tricität ausschliesslich von dem plattenförmigen, vorderen Theil der Electroden ausströmte. In dem zweiten Rohr bestanden die Electroden aus zum grössten Theil von umhüllenden Glasröhren bedeckten, 0,7 mm dicken Platindrähten. Nur 1 mm der Drahtenden war unbedeckt.

Die Luftpumpe war eine Töpler'sche Quecksilberpumpe von Bessel-Hagen'scher Construction.[1] Hähne wurden nicht angewandt. Um Luft oder ein anderes Gas in die Pumpe einführen zu können, war eine von Bessel-Hagen in oben citirter Abhandlung beschriebene specielle Vorrichtung mit der Rohrleitung verbunden. Drucke unter 1,8 mm in der Pumpe konnten auf die von Bessel-Hagen angegebene Weise sehr genau bestimmt werden. Höhere Drucke wurden durch Ablesen des Quecksilberstandes in dem barometerähnlichen, 7,8 mm weiten Schenkelrohr der oben erwähnten Gaseinführungsvorrichtung bestimmt.

Als Rheostatenwiderstand wurde eine Lösung von ein Theil Cadmiumjodid in zehn Theilen Amylalkohol angewandt. Dieselbe wird von Hittorf[2]) besonders empfohlen, wenn es sich darum handelt, sehr grosse Widerstände hervorzubringen. Auch ich fand die Lösung ganz vortrefflich. Ich gebrauchte fünf Glasröhren, welche im Folgenden mit I, II, III, IV und V bezeichnet werden, von etwa 85 cm Länge und resp. 28,1, 18,1; 11,0, 7,1 und 4,6 mm Durchmesser. Als Electroden dienten Cadmiumplatten von beinahe demselben Durchmesser wie die Röhren. Der Widerstand in den Röhren betrug bei den unten beschriebenen Versuchen etwa 192000; 472000, 1240000; 4320000 und 10370000 Ohm.

Um die Continuirlichkeit des Stromes zu prüfen, konnte ein Telephon in die Leitung in unmittelbarer Nähe der Entladungsröhre eingeführt werden.

---

1) Bessel-Hagen, Wied. Ann. 12. p. 425. 1881.
2) Hittorf, Pogg. Ann. 106. p. 554. 1859.

§ 2. Anordnung der Versuche.

Bei der Untersuchung galt es zunächst die Potentialdifferenz zwischen den Electroden der Entladungsröhre bei durchgehendem galvanischen Strome zu bestimmen.

Dies war bei früheren Versuchen[1]) so geschehen, dass die Stärke des durchgehenden Stromes (i), der Widerstand in der Leitung ausserhalb der Entladungsröhre (R) und die electromotorische Kraft der Batterie (E) gemessen wurden und so die Potentialdifferenz zwischen den Electroden (r) nach der Formel $i = (E - r)/R$ oder $r = E - iR$ berechnet.

Bei den hier unten beschriebenen Versuchen[2]) wollte ich die Potentialdifferenz zwischen den Electroden der Entladungsröhre bestimmen können, ohne den Widerstand und die electromotorische Kraft der Batterie, welche schwer zu messen sind, bestimmen zu brauchen.

Dies gelang mir auf folgende Weise durch Benutzung derselben Methode, welche in dem Voltmeter zur Anwendung kommt. Die Quecksilbernäpfchen, von welchen die Electrodendrähte in die Entladungsröhren hineingingen, wurden durch eine Brücke von sehr grossem bekannten Widerstande w miteinander verbunden und die Stärke s des Zweigstromes in der Brücke beobachtet. Die gesuchte Potentialdifferenz r zwischen den Electroden, den Endpunkten dieser Brücke, ist also gleich ws.

In die Brücke wurde auf jeder Seite eines Galvanometers ein grosser Widerstand, ein Rohr mit der früher beschriebenen Lösung von Cadmiumjodid eingeschaltet. Die Röhren waren gegen 1 m lang, 5 mm weit, und der Widerstand betrug in beiden zusammen 26 000 000 Ohm. Das Galvanometer mit Glockenmagnet und grosser Dämpfung hatte 30000 Drahtwindungen, war aber mit einem Nebenschluss versehen, wodurch die Empfindlichkeit vermindert werden konnte.

Die Intensität i des Stromes in der Entladungsröhre ist gleich der Stärke des unverzweigten Stromes weniger der Stärke s des Zweigstromes in der Brücke. In die

1) Homén, Abth. I und II meiner oben erwähnten Publicationen in Acta Soc. Sc. Fennicae. **16.** u. **17.** 1886.

2) Homén, Abth. III der erwähnten Publicationen.

unverzweigte Leitung war ein Galvanometer eingeschaltet. Auch dieses hatte einen Glockenmagnet und grosse Dämpfung. Die Drahtwindungen waren aber nur 200, und bei stärkeren Strömen musste noch eine Brücke vor dem Galvanometer angewandt werden.

Auf Grund der grossen Dämpfung in den Galvanometern stellten sich die Nadeln bei Veränderung der Stromstärke sehr schnell in die neue Ruhelage ein. Hierdurch konnte die Stromstärke beinahe sofort nach der Schliessung des Stromes gemessen werden, was, um eine durch einen dauernden Strom verursachte starke Erhitzung des Gases und der Electroden zu vermeiden, bisweilen nothwendig war. Nur hierdurch konnten die Beobachtungen auch bei höheren Drucken ausgeführt werden. Weiter konnte die Stromstärke in dem Falle, dass Schwankungen derselben eintraten, in jedem einzelnen Augenblicke gemessen werden.

Die Röhren mit den Scalen waren auf demselben Stativ so gestellt, dass man, ohne den Kopf zu bewegen, mit dem einen Auge in den einen, mit dem anderen in den anderen hineinblicken konnte. Die Beobachtungen der beiden Ströme (in der unverzweigten Leitung und in der Brücke zwischen den Electroden) konnten also von einem Beobachter sehr bequem so gut wie gleichzeitig gemacht werden.

Alle Ausschläge für Stromstärke wurden auf Ampères (10^{-6} Amp.) reducirt. Die Reductionszahl wurde durch Versuche mit einem Normaldaniell bestimmt. Der Einfluss der Stromwindungen in dem einen Galvanometer auf die Ausschläge des anderen war sehr klein und stieg höchstens bis auf 0,3 Scalentheile. Correctionen hierfür sind doch eingeführt.

§ 3. Beobachtungsresultate.

Es wurden bei verschiedenen Drucken mit den beiden Entladungsröhren Beobachtungsreihen gemacht, in welchen sowohl der Abstand zwischen den Electroden, als auch die Intensität des Entladungsstromes variirt wurde; jenes um den Luftwiderstand vom Uebergangswiderstande an den Electroden trennen zu können, dieses um zu prüfen, ob die Potentialdifferenz zwischen den Electroden constant ist, oder ob und wie sie mit der Stromstärke wächst. Die Stromstärke

wurde sowohl durch Veränderung der electromotorischen Kraft, der Zahl der Elemente der Batterie, als auch durch Veränderung des Rheostatenwiderstandes in der unverzweigten Leitung variirt. Auf diese Weise wurden Versuche bei 0,090, 0,125, 0,30, 1,73, 6,0, 11,6, 20,7, 40,7 und 80,9 mm Druck gemacht.

Bei den drei niedrigsten Drucken wurden die Beobachtungen wiederholt. Die Mittel derselben sind in den Tabellen angeführt. Bei den übrigen Drucken wurden der Controle wegen nur einzelne von den Beobachtungen wiederholt, welche jedoch mit denen der ersten Beobachtungsreihe gut übereinstimmen. Bei diesen Drucken sind die hintereinander gemachten Beobachtungen unverändert in den Tabellen angeführt. Die Ordnung der Beobachtungen war die, dass bei einer gewissen, zuerst bei der kleinsten Zahl der Elemente, die Beobachtungen für verschiedene Abstände zwischen den Elementen angestellt wurden, dann die Zahl der Elemente vergrössert, diese Reihe wiederholt wurde und so weiter.

In den Tabellen bezeichnet *i* die Stromstärke in der Entladungsröhre in 10^{-6} Ampères, *r* die Potentialdifferenz zwischen den Electroden in Volts.

Spannkraft der Luft 0,088—0,092 mm.

Aluminiumelectroden.

Zahl der Elem.	Rheost.-Widerstand	4 cm Abst. zw. d. Electr.		10 cm Abst. zw. d. Electr.		16 cm Abst. zw. d. Electr.	
		i	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*
7 . 104	II	46	1882	35	1287	0	—
8 . 104	„	95	1443	89	1446	71	1459
9 . 104	„	154	1607	138	1620	118	1620
10 . 104	„	218	1755	206	1760	188	1768
11 . 104	„	306	1893	280	1906	265	1911
12 . 104	„	450	2025	420	2041	400	2046
„	I	640	2116	615	2122	570	2130
		Platinelectroden.					
12 . 104	II	37	2231	31	2231	24	2239
„	I	41	2246	34	2241	32	2244

Spannkraft der Luft 0,125 mm.

Aluminiumelectroden.

Zahl der Elem.	Rheost.-Wider-stand	4 cm Abst. zw. d. Electr.		10 cm Abst. zw. d. Electr.		16 cm Abst. zw. d. Electr.	
		i	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*
5.104	II	77	907	60	918	40	920
6.104	„	146	1063	119	1076	106	1082
7.104	„	224	1217	211	1217	190	1230
8.104	„	327	1325	304	1347	278	1365
9.104	„	430	1490	405	1495	380	1503
10.104	„	558	1622	522	1635	500	1635
11.104	„	678	1739	650	1755	620	1768
12.104	„	842	1867	802	1872	765	1890
„	I	1052	2049	1010	2059	982	2070

Platinelectroden.

12.104	IV	30	1872	26	1903	19	1924
11.104	II	44	2054	40	2054	33	2067
12.104	II	55	2249	40	2257	39	2262
12.104	I	55	2278	50	2278	45	1183

Spannkraft der Luft 0,30 mm.

Aluminiumelectroden.

Zahl der Elem.	Rheost.-Wider-stand	4 cm Abst. zw. d. Electr.		10 cm Abst. zw. d. Electr.		16 cm Abst. zw. d. Electr.	
		i	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*
4.104	II	292	582	204	640	—	—
5.104	„	610	637	518	681	342	744
6.104	„	958	676	825	728	709	785
7.104	„	1280	707	1180	759	1064	824
8.104	„	1590	736	1504	780	1440	858
9.104	„	1930	759	1802	803	1705	889
10.104	„	2295	780	2170	832	2067	894
11.104	„	2608	809	2485	855	2361	918
12.104	„	2910	835	2773	884	2671	941
10.104	I	4595	910	4360	954	4025	1009
12.104	„	5850	970	5580	1014	5280	1076

Platinelectroden.

5.104	II	83,6	894	—	—	—	—
6.104	„	103	1069	66	1087	0	—
7.104	„	85,4	1264	67	1269	52	1274
8.104	„	114	1438	92,7	1443	59,6	1456
9.104	„	142	1586	118,2	1612	107,5	1625
10.104	„	148	1763	132	1786	128,4	1789
11.104	„	177	1942	160	1955	146	1966
12.104	„	213	2116	187	2129	178	2145
„	I	230	2210	252	2200	189	2218

Spannkraft der Luft 1,73 mm.

Aluminiumelectroden.

Zahl der Elem.	Rheost.-Widerstand	4 cm Abst. zw. d. Electr.		10 cm Abst. zw. d. Electr.		16 cm Abst. zw. d. Electr.	
		i	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*
4.104	II	490	494	—	—	—	—
5.104	"	920	494	530	689	—	—
6.104	"	1350	494	955	694	—	—
7.104	"	1796	489	1370	689	760	978
8.104	"	2204	484	1768	689	1114	988
9.104	"	2600	486	2176	681	1484	1006
10.104	"	2996	486	2537	728	1834	1006
11.104	"	3339	491	2874	715	2109	1014
12.104	"	3749	491	3232	715	2583	1006
8.104	I	4793	497	3778	723	2570	1009
10.104	"	6536	491	5390	731	4202	1009
12.104	"	8168	499	6917	759	5730	1011

Platinelectroden a.

Zahl der Elem.	Rheost.-Widerstand	4 cm *i*	4 cm *r*	10 cm *i*	10 cm *r*	16 cm *i*	16 cm *r*
4.104	II	—	—	46	725	—	—
5.104	"	303	785	166	853	—	—
6.104	"	435	897	289	959	131	1017
7.104	"	—	—	385	1099	234	1162
8.104	"	655	1123	540	1217	330	1310
9.104	"	790	1212	665	1321	441	1451
10.104	"	1017	1310	795	1427	574	1550
11.104	"	1425	1310	909	1544	655	1674
12.104	"	1382	1508	1037	1685	760	1807

Platinelectroden b.

Zahl der Elem.	Rheost.-Widerstand	4 cm *i*	4 cm *r*	10 cm *i*	10 cm *r*	16 cm *i*	16 cm *r*
4.104	II	380	546	—	—	—	—
6.104	"	1215	546	835	749	—	—
7.104	"	1615	567	—	—	—	—
8.104	"	1858	577	1507	772	1031	975
12.104	I	—	—	5047	1048	—	—

Bei den zwei niedrigsten Drucken wächst, wie ersichtlich, in beiden Röhren die Potentialdifferenz r zwischen den Electroden stark mit dem Entladungsstrom i, kaum merkbar dagegen mit dem Abstande zwischen den Electroden. Bei den zwei höheren Drucken wächst r immer weniger mit der Stromstärke, im Rohr mit den Aluminiumelectroden ist sie schon bei 1,73 mm Druck beinahe constant, wächst dagegen mehr mit der Schlagweite. Dies beobachtet man am besten bei der graphischen Darstellung der Resultate Fig. 3. Daraus ersieht man auch, wie der Widerstand im Rohre mit den Platinelectroden viel grösser ist als im Rohre mit den Aluminiumelectroden.

Die Lichterscheinungen waren bei diesen, wie bei den folgenden höheren Drucken sehr intensiv, sogar am hellen Tage sehr deutlich. Sie zeigten die Gestalt einer sogenannten Glimmentladung, bestanden also aus einem von der Kathode ausstrahlenden allmählich schwächer werdenden Kathodenlichte und einem hellleuchtenden, schön geschichteten röthlichen positiven Lichte. Zwischen ihnen war der dunkle Raum. Bei den zwei niedrigsten Drucken hatte das Kathodenlicht eine Ausdehnung von etwa 12 cm, bei den zwei höheren von nur etwa 4 und 1 cm. Das positive Licht dagegen erstreckte sich viel weiter, näher an die Kathode bei den höheren Drucken, als bei den niedrigsten. Ferner *zieht sich bei diesen vier Drucken das positive Licht weiter von der Kathode zurück, wenn die Stromstärke vergössert wird.* Dagegen behält das positive Licht seinen Platz unverändert, wenn die Anode vorwärts oder rückwärts geschoben wird. Das positive Licht folgt also nicht mit, wenn die Anode von der Kathode z. B. entfernt wird, (es treten nur neue Schichten an der Anode hervor) rückt vielmehr näher an die Kathode in dem Maasse, als die Stromstärke hierbei vermindert wird.

Bei dem Druck von 1,73 mm ist eine Eigenthümlichkeit zu erwähnen. Im Rohre mit den Platinelectroden zeigten sich zwei deutlich verschiedene Formen des negativen Lichtes, welche verschiedenen Werthen des Uebergangswiderstandes entsprechen. Bei der gewöhnlichen Form, welche den Beobachtungen in der Tabelle a entspricht, war die Kathodenspitze von einer kleinen Lichtkugel umgeben, bei der anderen Form, welche den Beobachtungen in der Tabelle b entspricht, hatte das negative Licht eine viel grössere Ausdehnung. Es erfüllte die ganze Röhrenweite und streckte sich ungefähr 2 cm hinter die Kathode und ein wenig auf die Vorderseite derselben. Als dieses Licht auftrat, war der Widerstand gleich dem im Rohre mit den Aluminiumelectroden.

Alles dies gilt von den Lichterscheinungen bei continuirlichem Strome. Wenn die Entladung intermittirend war, was bei Anwendung der grossen Rheostatenwiderstände V oder IV der Fall eintreten konnte, und wobei das Telephon

tönte, waren die Lichterscheinungen unruhiger, veränderlicher und von äusseren Verhältnissen sehr abhängig. Wenn man z. B. den Finger der Röhre näherte, veränderte sich das Licht bedeutend, während bei continuirlichem Strome das Licht ganz unempfindlich für das Annähern eines Leiters war.

Spannkraft der Luft 6,0 mm.

Aluminiumelectroden.

Zahl der Elem.	Rheost.-Widerstand	1 cm Abst. zw. d. Electr.		4 cm Abst. zw. d. Electr.		10 cm Abst. zw. d. Electr.		16 cm Abst. zw. d. Electr.	
		i	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*
5.104	II	1207	325	896	460	—	—	—	—
6.104	„	—	—	1338	460	—	—	—	—
7.104	„	2068	328	1805	460	1018	809	—	—
8.104	„	—	—	2205	463	1368	811	—	—
9.104	„	—	—	2543	447	1739	832	906	1204
10.104	„	3191	330	2890	458	2052	829	0	—
						...	...	...	...
11.104	„	—	—	3285	476	2135	1004	1056	1485
12.104	„	3968	328	3672	466	2478	1032	1330	1550
10.104	I	—	—	6420	484	3681	1058	0	—
12.104	„	8754	335	8030	486	5304	1053	2586	1656

Platinelectroden.

Zahl der Elem.	Rheost.-Widerstand	4 cm		10 cm		16 cm	
		i	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*
4.104	II	280	546	—	—	—	—
5.104	„	495	676	175	848	—	—
6.104	„	730	764	248	954	—	—
7.104	„	908	842	436	1050	160	1214
				{722	1134		
8.104	„	1150	910	....	...	324	1352
				480	1253		
9.104	„	1338	970	892	1214	452	1453
10.104	„	1562	1066	{1118	1290	......	......
				800	1427	520	1560
11.104	„	1758	1147	975	1474	580	1768
12.104	„	1937	1261	1100	1615	562	1986
„	I	7456	619	2150	1755	770	2080

Die Potentialdifferenz r ist, wie ersichtlich, constant im Rohre mit den Aluminiumelectroden, sie nimmt zu bei dem mit Platinelectroden mit der Stromstärke und wächst dabei und den folgenden höheren Drucken immer mehr mit der Schlagweite.

Die Lichterscheinungen bilden bei diesem Druck eine Uebergangsform zu denen bei den höheren Spannungen, wo das positive Licht, vom Abstande zwischen den Electroden unabhängig, nur bei grosser Stromstärke auftritt. Hier trat das Licht nur bei grösseren Schlagweiten, sowie bei den niedrigeren Drucken, für diese Schlagweiten aber nur bei grösserer Stromstärke, als bei den höheren Spannungen auf. Die punktirte Linie in den obigen Tabellen bezeichnet, bei welcher Stromstärke das positive Licht aufzutreten begann. Der Widerstand im Entladungsrohr nahm dabei bedeutend zu, wie aus den Beobachtungen ersichtlich ist.

Im Rohre mit den Platinelectroden konnte bei 10 cm Schlagweite das positive Licht bei derselben Zahl der Elemente bisweilen auftreten, bisweilen nicht. Die beim Auftreten des positiven Lichtes erhaltenen Beobachtungen sind in der Tabelle ein wenig rechts von der Reihe geschrieben.

Das positive Licht hatte ganz dasselbe Aussehen in beiden Röhren, war ungeschichtet, leuchtete hell und erfüllte die ganze Weite der Röhre. Im Rohre mit Platinelectroden behielt die scharf begrenzte Vorderfläche des Lichtes ziemlich constant einen Abstand von 5 bis 5,5 cm von der Kathode. Im Rohre mit Aluminiumelectroden, wo die Stromstärke grösser war, konnte man, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den niedrigeren Drucken, beobachten, *dass sich das positive Licht bei Vergrösserung der Stromstärke bis näher an die Kathode erstreckte.* Von ungefähr 7 cm bei kleinerer Stromstärke verminderte sich der Abstand zwischen der Kathode und dem positiven Lichte zu nur 4 cm bei grösserer Stromstärke. Der Grund zu diesen Verhältnissen liegt wohl darin, dass bei den niedrigeren Drucken das Kathodenlicht stark ausgebildet ist, bei wachsender Stromstärke sich mit Gewalt ausdehnt und das positive Licht zurücktreibt, während bei den höheren das Kathodenlicht ganz klein ist, wodurch bei wachsender Stromstärke das positive Licht sich frei ausdehnen kann.

Schon bei diesem Druck, und noch mehr bei den höheren, musste man, um eine Entladung überhaupt hervorzubringen, den Abstand zwischen den Electroden zuerst ziemlich klein nehmen und dann, nachdem die Entladung sich

eingesetzt hatte, die Anode mit dem Hufeisenmagnet schnell auf den gewünschten Abstand von der Kathode stellen. Auch auf diese Weise erlischt indess die Entladung, besonders in der Röhre mit Aluminiumelectroden, schon ehe diejenige Schlagweite erreicht wird, für welche die Potentialdifferenz im Entladungsrohr soviel Volts, wie die electromotorische Kraft der Batterie beträgt. Es wird also, nicht nur um eine Entladung einzuleiten, sondern auch um sie andauern zu lassen, eine etwas grössere electromotorische Kraft, als die theoretisch nothwendige, erforderlich sein.

Spannkraft der Luft 11,6 mm.

Aluminiumelectroden.

Zahl der Elem.	Rheost. Widerstand	1 cm Abst. zw. d. Electr.		4 cm Abst. zw. d. Electr.		7 cm Abst. zw. d. Electr.		10cm Abst. zw. d. Electr.		13cm Abst. zw. d. Electr.	
		i	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*
6.104	II	1410	400	—	—	—	—	—	—	—	—
7.104	„	1802	398	1332	637	—	—	—	—	—	—
8.104	„	2183	398	1612	655	975	1001	—	—	—	—
9.104	„	2572	398	1958	650	1328	1001	—	—	—	—
10.104	„	2922	406	2397	655	1620	975	—	—	—	—
11.104	„	3236	408	2707	655	1927	1017	1219	1352	—	—
12.104	„	3623	411	3061	663	2306	1030	1370	1433	—	—
10.104	I	6335	408	5037	666	—	—	—	—	—	—
12.104	„	7896	408	6741	663	4965	1014	3146	1433	1490	1791
						....	...	....	...	...	...
„	*A*	—	—	27000	655	19051	1006	11167	1485	2885	1890

Platinelectroden.

Zahl der Elem.	Rheost.-Widerstand	1 cm		4 cm		7 cm		10 cm		13 cm		16 cm	
		i	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*
3.104	II	140	411	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4.104	„	572	463	262	585	—	—	—	—	—	—	—	—
5.104	„	845	515	500	627	190	806	—	—	—	—	—	—
6.104	„	1147	556	759	725	398	897	—	—	—	—	—	—
8.104	„	1728	642	1518	861	800	1063	430	1264	—	—	—	—
10.104	„	2385	720	1886	949	1227	1230	763	1456	375	1654	102	1794
12.104	„	3043	767	2478	998	1774	1344	1147	1633	691	1890	343	2064
„	I	—	—	6168	855	3160	1511	1703	1830	988	2002	438	2135
				....	...	....	...	....	...	...	...		
„	*A*	—	—	26200	546	19963	983	10753	1479	2415	2074	720	2205

Die Potentialdifferenz ist zwischen den Aluminiumelectroden constant, zwischen den Platinelectroden mit der Stromstärke zunehmend.

Der neue, bei diesen und den höheren Drucken angewandte Widerstand *A* bestand aus fünf Neusilberdrähten und betrug 37400 Ohm.

Die Lichterscheinung war ziemlich gleich der bei 6,0 mm Druck, nur dass das positive Licht erst bei noch grösserer Stromstärke auftrat, als der Widerstand *A* angewandt wurde. Es war ungeschichtet, erfüllte die ganze Weite der Röhren und näherte sich in beiden Röhren bei zunehmender Stromstärke der Kathode von 4 und 5 bis zu 2 cm Entfernung. Bei 13 cm Schlagweite trat bei der Aluminiumanode eine 1 cm lange, bei der Platinanode eine 3 cm lange Säule des positiven Lichtes auf. Die punktirte Linie in den Tabellen bezeichnet, wie früher, bei welcher Stromstärke das positive Licht aufzutreten begann.

Spannkraft der Luft 20,7 mm.

Aluminiumelectroden.

Zahl der Elem.	Rheost.-Widerstand	1 cm Abst. zw. d. Electr.		4 cm Abst. zw. d. Electr.		7 cm Abst. zw. d. Electr.		10 cm Abst. zw. d. Electr.	
		i	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*
7.104	II	1985	485	—	—	—	—	—	—
8.104	„	2440	480	1392	940	—	—	—	—
9.104	„	3004	500	1850	962	—	—	—	—
10.104	„	3422	502	2290	957	1015	1505	—	—
11.104	„	3868	490	2770	957	1407	1537	—	—
12.104	„	4296	480	3177	982	1844	1537	—	—
13.104	„	4670	502	3628	980	2135	1550	—	—
14.104	„	5237	480	4041	980	2515	1562	1080	2212
10.104	I	7915	495	5323	980	—	—	—	—
12.104	„	9908	495	7534	937	4186	1540	—	—
14.104	„	11749	517	9595	920	6095	1505	2736	2142
„	*A*			32268	800	24942	1417	10050	2030

Platinelectroden.

Zahl d. Elem.	Rheost.-Widerst.	1 cm		4 cm		7 cm		10 cm		13 cm	
		i	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*
4.104	II	554	550	—	—	—	—	—	—	—	—
6.104	„	1490	550	368	1002	—	—	—	—	—	—
8.104	„	2330	547	1256	1007	205	1455	—	—	—	—
10.104	„	3305	535	2217	982	800	1607	—	—	—	—
12.104	„	4199	535	3128	992	1673	1587	347	2137	—	—
14.104	„	5020	522	3910	992	2511	1555	1030	2180	175	2572
12.104	I	9740	495	7220	955	4320	1502	—	—	—	—
41.104	„	12000	445	10030	955	6970	1370	3085	2058	180	2652
„	*A*			35000	640	25000	1097	4465	2250	126	2607

Die Potentialdifferenz *r* zwischen den Electroden ist constant und gleich in beiden Röhren.

Der Widerstand in den Rheostatenröhren I, II, III, IV und V betrug bei diesen und den folgenden Versuchen 166 000, 430 000, 1 060 000, 4 180 000 und 8 690 000 Ohm, und in der Brücke zwischen den Electroden zusammen 25 000 000 Ohm. Der Widerstand *A* betrug wie früher 37000 Ohm.

Das positive Licht trat nur bei allergrösster Stromstärke auf, bei den Versuchen mit dem Widerstande *A*. Es erstreckte sich in beiden Röhren bis 1 oder 1,5 cm Abstand von der Kathode, erlosch aber, wenn bei Vergrösserung der Schlagweite die Stromstärke zu klein wurde, im Rohre mit Aluminiumelectroden, also bei ungefähr 10,5 cm Schlagweite und 9000×10^{-6} Ampère Stromstärke, im Rohre mit Platinelectroden schon zwischen 7 und 10 cm Schlagweite bei etwa 10000×10^{-6} Ampère. Bei 10 cm Schlagweite zwischen den Aluminiumelectroden und 7 cm zwischen den Platinelectroden war das positive Licht in der Mitte abgebrochen, sodass es aus zwei gleichen Theilen oder Schichten bestand. Bei kleinerer Schlagweite erfüllte das positive Licht die ganze Röhrenweite.

Wenn das eigentliche positive Licht nicht erschien, waren beide Electroden mit dünnen Lichthüllen bedeckt.

Spannkraft der Luft 40,7 mm.

Aluminiumelectroden.

Zahl der Elem.	Rheost.-Widerstand	1 cm Abst. zw. d. Electr.		2 cm Abst. zw. d. Electr.		3 cm Abst. zw. d. Electr.		4 cm Abst. zw. d. Electr.		6 cm Abst. zw. d. Electr.	
		i	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*
9.104	II	2545	590	—	—	—	—	—	—	—	—
10.104	„	3050	592	2337	865	1742	1173	—	—	—	—
11.104	„	8600	580	—	—	—	—	1419	1483	—	—
12.104	„	4112	597	3472	800	2835	1093	2084	1405	—	—
13.104	„	4510	602	—	—	—	—	2420	1430	—	—
14.104	„	4885	575	4265	808	3608	1095	2883	1403	1510	2005
„	I	11240	610	10010	788	8580	1070	7120	1335	3765	1975
„	*A*					30000	875	27000	1085	15000	1750

Platinelectroden.

Zahl der Elem.	Rheost.-Widerstand	1 cm Abst. zw. d. Electr.		4 cm Abst. zw. d. Electr.		7 cm Abst. zw. d. Electr.	
		i	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*
6.104	II	1059	612	—	—	—	—
7.104	„	1508	702	—	—	—	—
8.104	„	2100	660	259	1495	—	—
9.104	„	2532	660	529	1527	—	—
10.104	„	3012	660	1045	1482	—	—
11.104	„	3420	675	1505	1495	—	—
12.104	„	3780	675	2162	1390	115	2227
13.104	„	4160	725	2440	1450	336	2350
14.104	„	4610	730	2870	1475	785	2350
„	I	11400	700	6860	1355	1740	2375
„	*A*			30500	850	3520	2442

Die Potentialdifferenz *r* ist constant und gleich in beiden Röhren.

Dass bei diesem wie bei dem folgenden 80,9 mm hohem Druck die Beobachtungsreihen nicht so regelmässig sind, wie bei den niedrigeren Drucken, kann zum Theil auf der grösseren Erhitzung des Gases bei der Entladung beruhen, zum Theil auch darauf, dass Fehler bei der Einstellung der Electroden bei diesen Drucken, wo der Widerstand einer 1 mm langen Luftsäule schon bedeutend ist, auf die Resultate einwirken können.

Die Lichterscheinung war ganz gleich der bei 20,7 mm Druck, mit Ausnahme, dass das positive Licht nicht die ganze Röhrenweite erfüllte. Bei 6 und 7 cm Schlagweite war es in zwei Theile getheilt, erlosch aber im Rohr mit Platinelectroden bei 7 cm Schlagweite. Für 1 cm Schlagweite wurden hier, wie bei 20,7 mm Druck, keine Versuche mit Anwendung des Widerstandes *A* gemacht. Schon bei 4 cm Schlagweite wurde nämlich die Erhitzung des Gases so stark, dass die auf die Aussenseite der Röhren angeklebten Scalenpapierstreifen bei Andauern des Stromes versengt wurden. Bei 1 cm Schlagweite würde die Stromstärke und Erhitzung noch grösser werden.

Spannkraft der Luft 80,9 mm.

Aluminiumelectroden.

Zahl der Elem.	Rheost.-Widerstand	0,2 cm Abst. zw. d. Electr.		1 cm Abst. zw. d. Electr.		2 cm Abst. zw. d. Electr.		3 cm Abst. zw. d. Electr.		4 cm Abst. zw. d. Electr.	
		i	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*	*i*	*r*
9.104	II	2754	457	—	—	—	—	—	—	—	—
10.104	„	3271	440	—	—	—	—	—	—	—	—
11.104	„	3685	410	2960	717	—	—	—	—	—	—
12.104	„	4150	405	3378	740	2480	1135	—	—	—	—
13.104	„	4552	452	3970	710	3050	1090	2046	1520	—	—
14.104	„	4985	450	4339	740	3505	1075	2578	1490	—	1850
10.104	I	7900	417	6306	737	4730	1115				
12.104	„	9640	422	8480	665	6378	1115				
14.104	„	11880	400	10390	698	8200	1075	6360	1435	4244	1870
6.104	*A*	—	—	9120	662						
				. . . .	. . .	. . . .	. . .				
8.104	„	—	—	16800	645	6960	1110				
10.104	„	25800	405	21900	640	16900	1000	8210	—		
								. . . .	. . .	. . . .	. . .
12.104	„	—	437	27500	612	22800	925	15800	1332	9800	1697
14.104	„			33700	600	29210	875	23800	1200	17700	1610

Platinelectroden.

Zahl der Elem.	Rheost.-Widerstand	0,2 cm *i*	0,2 cm *r*	1 cm *i*	1 cm *r*	2 cm *i*	2 cm *r*	3 cm *i*	3 cm *r*	4 cm *i*	4 cm *r*
8.104	II	2095	555	—	—	—	—	—	—	—	—
10.104	„	3030	553	2458	812	1150	1350	3,8	1825	—	—
12.104	„	3944	503	3250	812	2232	1262	1205	1625	—	—
14.104	„	4720	485	4133	755	3330	1105	2372	1542	—	—
10.104	I	7080	535	6450	675	4550	1065	31	1850	—	—
12.104	„	9577	450	8670	673	6320	1030	4127	1445	1450	1975
14.104	„	11025	475	9820	723	7980	1050	6080	1420	4150	1862
6.104	*A*	12700	487	8230	670						
						7150	1058				
8.104	„	21400	370	16700	645	. . .	. . .				
						10400	900				
				. . . .	. . .			. . . .	. . .		
10.104	„	—	—	22100	553	16700	875	6200	1473		
										. . . .	. . .
12.104	„	—	—	30500	413	26000	737	19300	1105	8620	1725
14.104	„	—	—	—	—	32000	650	—	1052	13800	1647

Die Potentialdifferenz *r* ist constant und gleich in beiden Röhren.

Das positive Licht trat bei diesem wie bei den vorhergehenden Drucken nur bei der grössten Stromstärke hervor, bildete aber hier eine Lichtsäule von kleinerem, ungefähr 0,5 cm grossem Durchmesser. Der Abstand zwischen der Kathode und diesem Lichte betrug in beiden Röhren 0,5 bis 1 cm. Bei 4 cm Schlagweite hatte die positive Lichtsäule eine Verengerung auf der Mitte, bestand also aus zwei zusammenfliessenden Theilen.

§ 4. Der Luftwiderstand.

Für Berechnung der Werthe des Luftwiderstandes und des Uebergangswiderstandes an den Electroden aus den angeführten Beobachtungen haben wir dieselben [1]) graphisch verzeichnet. Der Uebersicht wegen sind einige von diesen Beobachtungsreihen, nämlich die bei 0,125; 0,30; 1,73; 11,6 und 20,7 mm Druck auch hier in kleinerem Maassstab wiedergegeben. Die Abscissen bezeichnen die Stromstärke in 10^{-6} Ampère, die Ordinaten die Potentialdifferenz zwischen den Electroden der Entladungsröhre in Volt. Die Zahl neben jeder Curve gibt den Abstand zwischen den Electroden an. Die Curven zeigen also, wie bei verschiedenem Abstande zwischen den Electroden die Potentialdifferenz zwischen diesen mit der Stromstärke variirt. Die Curven, welche sich auf die Versuche mit den Aluminiumelectroden beziehen, sind voll, die für die Versuche mit den Platinelectroden gebrochen gezeichnet.

Die Curven verlaufen sehr regelmässig, beinahe ganz ohne Schwankungen, sodass die Resultate bestimmt und zuverlässig sind. Wir finden also:

1) dass für beide Electrodenpaare die Curven bei den höheren Drucken horizontal und in grosser Entfernung von einander laufen, bei den niedrigeren dagegen mehr und mehr schief aufsteigend und zusammen,

2) dass aber bei jedem Druck die Curven, sei es, dass sie horizontal oder schief sind, doch immer einander parallel laufen. [2])

Der verticale Abstand zwischen den Curven gibt nun an, um wieviel die Potentialdifferenz zwischen den Electroden der Entladungsröhre bei Vergrösserung der Schlagweite wächst. Bei den höheren Drucken wächst also diese Potentialdifferenz rasch bei Vergrösserung der Schlagweite, bei den niedrigsten sehr wenig. Dies zeigt, dass bei den höheren

1) Homén, Acta Soc. Sc. Fenn. 17. 1888.

2) Dass bei 6,0 und 11,6 mm Druck die Curven für die grösseren Schlagweiten bei gewisser Stromstärke eine Discontinuität, eine plötzliche Steigung zeigen, beruht darauf, dass das positive Licht bei dieser Stromstärke plötzlich auftritt, und der Widerstand dabei wächst. Danach laufen die Curven wieder in der vorigen Richtung.

Spannungen der Widerstand der Luftsäule selbst, welcher mit der Länge der Luftsäule wachsen muss, überwiegt, dass bei den niedrigsten dagegen ein von der Länge der Luftsäule unabhängiger Uebergangswiderstand an den Electroden hervortritt, während der Luftwiderstand selbst nur ganz klein ist und mit der Verdünnung immer kleiner und kleiner wird. Da nun aber bei jedem Druck die verschiedenen Curven einander parallel sind, der verticale Abstand zwischen denselben also überall, für jeden Werth der Abscisse, der Stromstärke, derselbe, so folgt, dass der Zuwachs der Potentialdifferenz im Entladungsrohr bei Vergrösserung der Schlagweite constant, von der Stromstärke unabhängig ist. *Die Potentialdifferenz zweier Querschnitte der Luftsäule ist also constant, von der Stromstärke unabhängig.*

Auch Hittorf[1]) fand, wenn ein stetiger Strom durch eine Geissler'sche Röhre geleitet wurde, die Spannungsdifferenz zweier Querschnitte des positiven Lichtes constant, von der Stromstärke unabhängig; die Ladung eines Condensators, dessen Belege mit zwei Aluminiumdrähten verbunden waren, welche durch die Wände der Entladungsröhre in das positive Licht hineinragten, war nämlich constant. Das Licht übt indessen in dieser Beziehung keinen Einfluss aus; auch bei Entladung ohne Licht oder im dunklen Raume zwischen dem positiven und negativen Lichte ist, wie oben gezeigt, die Potentialdifferenz zweier Querschnitte der Gassäule constant. Und nach meiner Ansicht ist *gerade der Widerstand bei Entladung ohne Licht oder der Widerstand im Theile der Entladungsbahn, wo kein Licht auftritt, als der normale Widerstand des Gases zu bezeichnen. Und dieser Widerstand muss, weil die Potentialdifferenz zweier Querschnitte der Gassäule constant ist, in derselben Einheit wie die electromotorische Kraft gemessen werden.*

Man könnte allerdings sagen, wie Hittorf in Bezug auf das positive Licht schreibt: „Wollte man für den positiven Theil der Gasstrecke bei den verschiedenen Stromstärken die Länge eines Drahtes substituiren, ohne dass die Intensität des Stromes eine Aenderung erfährt, so müsste dieselbe

1) Hittorf, Wied. Ann. 20. p. 705. 1884.

letzterer umgekehrt proportional genommen werden. Wir können daher auch sagen: Das Leitungsvermögen der positiven Gasstrecke nimmt proportional der Stromstärke zu". Man erhält also bei Durchgang der Electricität durch Gase, wenn man von dem Uebergangswiderstande an den Electroden absieht, statt der Ohm'schen Formel die Formel $i = E/(R + r/i)$, wo r/i den Gaswiderstand und R den Widerstand der übrigen Leitung bezeichnen. Diese Formel ist aber mit der einfacheren $i = (E - r)/R$ identisch, nach welcher der electrische Widerstand der Gase in derselben Einheit wie die electromotorische Kraft zu messen ist. Nur bei einer derartigen Messung kann der Gaswiderstand durch eine constante Zahl ohne Zusammenhang mit etwas anderem angegeben werden. Die andere oben besprochene Auffassungsweise ist auch dadurch unhaltbar, dass bei kleiner electromotorischer Kraft gar kein Strom durch das Gas geht, dass es also dann keinen Rheostatenwiderstand gibt, welcher für den Gaswiderstand substituirt werden kann.

Den Namen Widerstand möchte man wohl der letzten Formel gemäss vermeiden und statt dessen von einer electromotorischen Gegenkraft der Gase sprechen. Wir behalten dennoch den Namen Widerstand bei, da von dem Widerstande, den die Luft gegen die Fortpflanzung der Electricität leistet, die Rede ist, und da der ganze Widerstand der Luft in derselben Einheit gemessen werden kann. Dies scheint uns am einfachsten und bequemsten zu sein, ohne Anlass zu einem Missverständniss zu geben.

Ehe wir zur quantitativen Bestimmung des Luftwiderstandes übergehen, müssen wir noch einige Versuche erwähnen, welche sich ebenfalls auf die Electricitätsleitung der Gase beziehen. In letzter Zeit haben Schuster[1]) und Arrhenius[2]) wie früher Hittorf[3]) gefunden, dass wenn eine primäre Entladung durch ein stark verdünntes Gas geht, die zum Phosphoresciren gebrachten Theile des Gases in der Nähe von den Electroden, besonders die von der Kathoden-

1) Schuster, Proc. Roy. Soc. **42.** p. 371. 1887.
2) Arrhenius, Wied. Ann. **32.** p. 545. 1887.
3) Hittorf, Wied. Ann. **7.** p. 614. 1879.

strahlung getroffenen Theile, sich bisweilen als Leiter auch gegen kleine electromotorische Kräfte verhalten. Der entstandene secundäre Strom kann unter gewissen Umständen der erregenden electromotorischen Kraft proportional sein wie bei festen Leitern. Schuster und Arrhenius nehmen an, dass die die lichtähnliche Strahlung von den Electroden die Ionen der Gasmolecüle in solche Vibrationen setzt, dass das Gas electrolytisch leitend wird.

Auch durch Beleuchtung mit gewöhnlichem Lichte wird nach Hertz[1]) durch Einwirkung der ultravioletten Strahlen die Leitungsfähigkeit der Luft bei gewöhnlichem Drucke ein wenig vermehrt. Die Entladung eines Inductoriums geschah leichter, wenn die Electroden und die Funkenstrecke von ultravioletten Strahlen getroffen wurde, als ohne Belichtung. E. Wiedemann und H. Ebert[2]) fanden indess bei Fortsetzung der Hertz'schen Versuche mit Anwendung von statischer Electricität, dass die blosse Belichtung der Luftstrecke für sich zwischen den Electroden keinen Einfluss hat. Ebenso wurde bei Belichtung der positiven Electrode nie eine Veränderung der Entladung bemerkt. Wenn aber die negative Electrodenkugel belichtet wurde, geschahen die Entladungen regelmässiger und erfolgten schneller aufeinander, als es ohne Belichtung der Fall war. Diese Einwirkung ist bei einem gewissen mittleren Drucke (von ca. 300—400 mm Quecksilber bei Luft, 200—300 mm bei Wasserstoff) am stärksten, bei höheren Drucken wird sie geringer; noch schneller verhindert sich ihre Intensität bei abnehmenden Drucken. Bei Drucken unter 50 mm war kein Einfluss der Belichtung zu bemerken.

Arrhenius wiederum hat gefunden[3]), dass bei Drucken zwischen 0,6 und 15,0 mm eine Säule von 38 Clark'schen Elementen einen (sehr schwachen) Strom zwischen zwei Platinspitzen hervorbrachte, wenn die mit einer durchsichtigen Quarzplatte geschlossene Entladungsröhre durch einen electrischen Funken ausserhalb der Platte beleuchtet wurde,

1) Hertz, Wied. Ann. **31.** p. 983. 1887.
2) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. **33.** p. 241. 1888.
3) Arrhenius, Wied. Ann. **33.** p. 638. 1888.

sonst aber nicht. Arrhenius meint, dass hierdurch dargelegt ist, dass die Luft durch Belichtung leitend werden kann. Die scheinbare Vergrösserung der Leitungsfähigkeit beruht indess wahrscheinlich wie E. Wiedemann und H. Ebert bei ihren Versuchen fanden, auch hier ausschliesslich auf einer Verminderung des grossen Uebergangswiderstandes an der Kathode. Der Widerstand in der nur 1,4 mm langen Luftsäule zwischen den Platinspitzen bei den Versuchen von Arrhenius ist nämlich auch ohne Belichtung ziemlich klein, liegt bei den angeführten Drucken, nach den von uns gefundenen, unten angeführten Werthen des Luftwiderstandes bei Entladung ohne Licht, zwischen etwa 2 und 21 Volts, und die electromotorische Kraft der 38 Clark'schen Elemente war etwa 55 Volts. Ein entscheidender Beweis, dass Belichtung den Luftwiderstand vermindert, ist also noch nicht gegeben.

Dass dagegen, wie oben beschrieben, die Kathodenstrahlung auf die Leitungsfähigkeit der Gase einwirkt und dieselbe vermehrt, darauf deuten auch einige von unseren Versuchen, wovon im Folgenden mehr. Diese eigenthümlichen Verhältnisse in der Nähe der Kathode wirken jedoch nicht auf die Resultate unserer Versuche über die Electricitätsleitung der Gase in gewöhnlichem unbeleuchteten Zustande und im positiven Lichte ein und machen vielmehr besondere Bestimmungen nothwendig.

§ 5. Bestimmung des Luftwiderstandes.

Bei Bestimmung des Gaswiderstandes muss man die Lichterscheinungen in der Entladungsröhre in Betracht ziehen, denn das Licht wirkt auf die Grösse des Widerstandes ein. Deswegen wurden, um den Widerstand in den verschiedenen Theilen der Entladungsbahn zu vergleichen, und auch, um zu controliren, wie genau und präcis der Widerstand mit der Schlagweite wächst, bei Drucken über 1 mm Versuche angestellt, wobei die Schlagweite immer nur um 1 cm vergrössert wurde. Bei 0,30 mm Druck wurden Beobachtungen bei Schlagweiten, welche mit immer 3 cm voneinander differiren, angestellt.

Aus diesen Beobachtungen, wie aus den in § 3 ange-

führten, geht hervor, dass bei Drucken unter 11,6 mm, besonders bei 6,0 mm Druck, der Widerstandszuwachs im Entladungsrohr bei Vergrösserung der Schlagweite, der Luftwiderstand selbst also, grösser im positiven Lichte als in dem dunklen Raume ist. Wie es sich bei den höheren Drucken verhält, ist dagegen schwerer zu entscheiden, denn das positive Licht tritt bei diesen Drucken nur bei so grosser Stromstärke auf, dass die grosse Erhitzung des Gases und der Electroden die Sache verwickelt. Dies Verhältniss, dass bei Drucken über 6 mm das positive Licht, worin hier die ganze Lichterscheinung beinahe besteht, erst bei ziemlich grosser Stromstärke hervortritt, erinnere ich mich nicht, früher in der Literatur so bestimmt erwähnt gesehen zu haben. Dass bei 20,7, 40,7 und 80,9 mm Druck (siehe § 3) der Widerstand im Entladungsrohr nicht grösser, oft ein wenig kleiner ist, wenn das positive Licht auftritt, als ohne Licht, beruht also wahrscheinlich auf der Erhitzung bei den starken Strömen. Möglich ist auch, dass bei diesen Drucken die Entladung ohne Licht nicht in so enger Bahn geschieht, als wenn das positive Licht auftritt, dass also, wenn auch die gemessene Stromstärke, wie bei 80,9 mm Druck einmal beobachtet wurde, in beiden Fällen gleich ist, die Stärke des Stromes durch die Einheit des Querschnittes, die Stromdichte also in der leuchtenden Entladungsbahn grösser ist, als bei dunkler Entladung. Durch die infolge der grösseren Stromdichte entstehende grössere Erwärmung und Verdünnung des Gases wird dann der Widerstand im positiven Lichte vermindert und dem Widerstande bei Entladung ohne Licht gleich. Ueber die Verhältnisse im Kathodenlichte, welches jedoch nur bei den Drucken unter 1 mm eine grössere Ausdehnung hat, ist schwerer auf Grund der vorliegenden Versuche zu entscheiden und liegt auch nicht direct im Plan dieser Abhandlung.

Wenn wir aber den Widerstand in Theilen der Entladungsbahn, wo das Licht überall dasselbe ist, oder wo kein Licht auftritt, näher vergleichen, finden wir aus den soeben erwähnten, wie schon aus den in § 3 angeführten Beobachtungen, *dass der Widerstand im Entladungsrohr bei unverändertem Lichte um gleiche Grössen wächst, wenn die Schlagweite um*

gleiche Grössen vermehrt wird. Der Widerstand in einer Luftsäule, wo das Licht überall dasselbe ist, oder wo kein Licht auftritt, ist also der Länge der Säule proportional.

Aus den in § 3 angegebenen, in hinreichender Grösse graphisch verzeichneten Beobachtungen (für 0,30 und 1,73 mm Druck mit Verwerthung der Zahlen der soeben erwähnten Versuchsreihen) haben wir den Widerstand einer 1 cm langen Luftsäule und auch den Uebergangswiderstand an den Electroden berechnet. Der verticale Abstand zwischen den parallelen Curven, welcher den Widerstandszuwachs (in Volts) bei Vergrösserung der Schlagweite angibt, wird also durch die entsprechende Schlagweitedifferenz dividirt, wodurch der Widerstand der Längeneinheit der Gassäule, einer 1 cm langen Luftsäule, erhalten wird. Für die drei niedrigsten Drucke, wo besonders die Curven der Versuche mit den Platinelectroden steil aufwärts steigen, werden hierbei diese Curven in anderer Scala aufgetragen; die Abscissen sind 20 mal so gross wie auf den übrigen Tafeln.

Wir haben auf diese Weise folgende Werthe des Luftwiderstandes im dunklen Raume (ohne Licht) und im positiven Lichte gefunden. Wo die Zahlen eingeklammert sind, sind die Bestimmungen weniger zuverlässig oder bei den höchsten Drucken nur durch Vergleichung des ganzen Widerstandes im Entladungsrohr bei Entladung ohne Licht mit dem Widerstande beim Auftreten des positiven Lichtes erhalten.

Widerstand einer 1 cm langen Luftsäule.

Druck	In der Röhre mit Aluminiumelectroden		In der Röhre mit Platinelectroden	
	Ohne Licht	Im pos. Lichte	Ohne Licht	Im pos. Lichte
0,090 mm	(4) Volt	5 Volt		(3) Volt
0,125 „	(6) „	7 „		12 „
0,30 „	10 „	12 „		18 „
1,73 „	32 „	50 „		50 „
6,0 „	60 „	103 „	63 Volt	114 „
11,6 „	125 „	(140) „	125 „	
20,7 „	185 „	(185) „	180 „	
40,7 „	230 „	(280) „	285 „	
80,9 „	330 „	(380) „	380 „	

Bei Betrachtung der obigen Tabelle finden wir erstens, *dass der Luftwiderstand*, ausser bei den allerniedrigsten Drucken, *derselbe in der Röhre mit Platin-, wie in der mit Aluminiumelectroden ist*, welcher Umstand die Zuverlässigkeit und die Allgemeingültigkeit der Resultate vermehrt. Dies zeigt nämlich, dass die bei Bestimmung des Luftwiderstandes gemachte Voraussetzung, dass die Zunahme des Widerstandes im Entladungsrohr bei Vergrösserung der Schlagweite ausschliesslich auf einem Zuwachse des Luftwiderstandes (nicht auf einer Veränderung des Uebergangswiderstandes an den Electroden) beruht, richtig ist. Denn es ist kaum denkbar, dass, wenn dieser Widerstandszuwachs zum Theil auf einem Zuwachse des Uebergangswiderstandes an den Electroden beruhte, die Zunahmen zweier so ungleicher Grössen wie die Uebergangswiderstände an den Aluminium- und den kleinen Platinelectroden einander gleich wären. — Auch bei den niedrigsten Drucken sind die Differenzen zwischen den erhaltenen Werthen des Luftwiderstandes, wie auch diese Werthe selbst, so ausserordentlich klein im Vergleich mit den grossen Werthen des Uebergangswiderstandes an den Electroden (siehe § 6), dass dies nur ein weiterer Beweis dafür ist, dass der Uebergangswiderstand unabhängig vom Abstande zwischen den Electroden ist, dass also die bei den übrigen Drucken erhaltenen Werthe auf den Luftwiderstand wirklich die Grösse dieses Widerstandes angeben. Auch bei den niedrigsten Drucken dürften die im Rohre mit Aluminiumelectroden erhaltenen Werthe annähernd richtig sein.

Weiter sehen wir, wie schon erwähnt, *dass der Widerstand bei Drucken unter 20 mm, besonders bei 6,0 und 1,73 mm Druck, viel grösser im positiven Lichte als in dem dunklen Raume ist.*

Wenn das Licht nicht eine von den Electroden ausgehende Strahlung ist, sondern in den Gasen selbst bei Durchgang der Electricität entsteht, wie es mit dem positiven Lichte der Fall zu sein scheint, muss man auch erwarten, dass der Widerstand beim Auftreten des Lichtes vergrössert wird. Die Arbeit, welche zum Hervorbringen des Lichtes gebraucht wird, und wozu die nöthige Energie

von dem electrischen Strome geliefert wird, vermehrt natürlich die Arbeit, welche der Strom bei Ueberwinden des Widerstandes verrichtet, vermehrt also den gemessenen Widerstand. Dies ist bei Druck zwischen 1 und 20 mm der Fall.

Dass bei den niedrigsten Drucken unter 1 mm der Widerstand im positiven Lichte kaum oder nur unbedeutend grösser als im dunklen Raume ist, zeigt vielleicht, dass das Licht bei diesen Drucken eine nur kleine Arbeit verbraucht. Möglich ist auch, dass dasselbe von der Anwesenheit der Electroden bedingt oder beeinflusst wird. Schwerer ist dann zu erklären, warum bei den höchsten Drucken der Widerstand im positiven Lichte nicht grösser erscheint, als bei Entladung ohne Licht. Wahrscheinlich ist jedoch, wie oben angenommen, dass der Entladungsstrom beim Auftreten des positiven Lichtes in engerer Bahn verläuft, als bei dunkler Entladung, und dass die hierauf beruhende grössere Erwärmung der Entladungsbahn den Widerstand vermindert.

Das negative Kathodenlicht ist dagegen eine Strahlung von der Kathode, welche indess nur bei den Drucken unter 1 mm eine grössere Ausdehnung hat. Die Eigenthümlichkeiten des Leitungsvermögens des Kathodenlichtes sind schon in § 3, und werden weiter bei den Controlversuchen in § 7 behandelt werden.

Was den Einfluss der Erwärmung des Gases bei durchgehendem Strome betrifft, so übt dieselbe bei mässiger Stromstärke keinen bedeutenden Einfluss aus. Bei Vergrösserung der Stromstärke wird nämlich der Widerstand der Luft, wie aus dem Parallelismus der Widerstandscurven ersichtlich, kaum oder ganz wenig vermindert. Obgleich bei starker Erhitzung der Widerstand bedeutend vermindert wird, so übt eine mässige Temperaturerhöhung auf den Widerstand bei den Gasen direct vielleicht keinen Einfluss aus, denn die kleine Convergenz der Curven bei wachsender Stromstärke kann vollständig von einer Widerstandsverminderung infolge der die Erwärmung begleitenden Ausdehnung und Verdünnung des Gases verursacht werden. In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich weiter gezeigt, dass der Gaswiderstand

---

1) Homén, Wied. Ann. **26**. p. 55. 1885.

von der Durchschnittsfläche der Entladungsbahn unabhängig oder nur wenig abhängig ist. *Die im vorigen Paragraphen angeführten Widerstandswerthe gelten also für jede Luftsäule von 1 cm Länge.*

Im Anfange des § 2 wurde gesagt, dass bei einer früheren Gelegenheit Entladungsversuche mit continuirlichen Strömen nach einer etwas anderen Methode von mir gemacht wurden. Hier kann vielleicht erwähnt werden, dass die dabei erhaltenen Resultate und Widerstandswerthe mit den oben angeführten ganz übereinstimmen. Nur bei dem niedrigsten Drucke (die Versuche wurden bei Drucken zwischen 0,089 und 10,8 mm angestellt) ist der Werth des Luftwiderstandes etwas grösser als hier.

In Betreff der Aenderungen des Luftwiderstandes mit dem Drucke sehen wir, dass der Widerstand der Luft mit zunehmendem Drucke wächst, weniger aber als proportional mit letzterem. Wäre die Abweichung von der Proportionalität sehr klein, so könnte man glauben, dass dieselbe auf Beobachtungsfehlern oder störenden Einflüssen beruhte. Dieselbe ist aber zu gross, um dies zu gestatten, und man muss also als nachgewiesen ansehen, *dass der Widerstand der Luft mit dem Drucke wächst, langsamer aber als letzterem proportional.*

Mit der Frage der Abhängigkeit des Luftwiderstandes von dem Drucke hängt die Frage der Leitungsfähigkeit des Vacuums zusammen, also die Frage, ob der Luftwiderstand bei immer fortgesetzter Verdünnung stetig abnimmt und sich dem Grenzwerthe Null nähert. Die oben erhaltenen Resultate, wie auch die soeben citirten Untersuchungen von mir[1]) deuten darauf hin, dass der Widerstand eines Gases bei immer fortgesetzter Verdünnung sich vermindert; sie stehen in allen Fällen nicht im Widerspruche zu der von Edlund[2]), wie auch von anderen Forschern gemachten Annahme, dass das Vacuum an sich ein guter Leiter ist. Hittorf[3]) fand freilich, dass bei Drucken unten 0,022 mm

1) Homén, l. c. p. 55.

2) Edlund, K. Sv. Vet. Akad. Handlingar. 19. p. 30. 1881; Wied. Ann. 15. p. 514. 1882.

3) Hittorf, l. c. p. 733.

die Potentialdifferenz zweier Querschnitte des positiven Lichtes bei fortgesetztem Auspumpen des Gases verhältnissmässig wenig abnahm und einem gewissen endlichen Grenzwerthe sich zu nähern schien. Die Bestimmung dieser niedrigen Drucke war jedoch, wie Hittorf zugibt, sehr unsicher. (Die Bestimmung geschah unter der bei grosser Verdünnung nicht berechtigten Annahme, dass der Druck bei jedesmaligem Auspumpen um denselben Bruchtheil (0,71) seines vorigen Werthes reducirt wird.) Wahrscheinlich verminderte sich der Druck viel langsamer als angegeben und sank nicht unter ein gewisses Minimum, eben wie die Potentialdifferenz des positiven Lichtes sich einem Grenzwerthe näherte, welcher wahrscheinlich diesem Druckminimum entsprach. In allen Fällen war Quecksilberdampf in den Röhren vorhanden, sodass die Verdünnung nicht weiter getrieben werden konnte.

Auf andere Weise sucht Foeppl[1]) zu beweisen, dass das Vacuum nicht ein Leiter sein kann. Zwei Spiralen aus Glasröhren bildeten nebst geraden Verbindungsstücken einen „geschlossenen, homogenen Vacuumstromkreis“. Es wurden keine Electroden angewandt, sondern die Electricitätserregung durch Induction hervorgebracht. Um die eine Spirale war nämlich eine Kupferdrahtspirale gewickelt, in welcher ein inducirender Strom circulirte. Die andere Spirale war in zwölf Windungen wie der Leitungsdraht eines Galvanometers um einen frei schwingenden Magnetspiegel gewickelt. Mit einer Töpler'schen Quecksilberluftpumpe wurde die ganze Rohrleitung evacuirt. Bei Drucken „von einigen Centimetern Quecksilbersäule an bis zu den niedrigst erreichbaren“ konnte kein messbarer Inductionsstrom in der Rohrleitung hervorgebracht werden. Hieraus und aus dem Ausbleiben jeder Lichterscheinung in der Rohrleitung zieht Foeppl den Schluss, dass das Vacuum nicht ein Leiter sein kann. Ein solcher Schluss ist indess nicht berechtigt. Von der Unempfindlichkeit des Strommessungsapparates, besonders bei kurz dauernden Inductionsströmen, abgesehen, war nämlich die Luftleitung sehr lang. Diese nicht direct angege-

1) Foeppl, Wied. Ann. 33. p. 504. 1888.

bene Länge lässt sich zu mindestens 13 m berechnen. Der auch nicht näher angegebene Luftdruck aber möchte bei diesen langen Rohrcomplexen mit so sehr ausgedehnten Wandflächen, und weil nach der Angabe eine sichtbare Luftperle an den Wänden des Auslassrohres der Pumpe hängen blieb und nicht weiter ausgetrieben werden konnte, nicht allzu niedrig sein. Bei 0,09 mm Druck, dem niedrigsten bei meinen Versuchen, ist indess der Widerstand einer 13 m langen Luftsäule noch etwa 5200 (= 1300 × 4) Volt, bei Drucken von einigen Centimetern über viele Hunderttausend. Ganz natürlich also, dass bei den Foeppl'schen Versuchen, wo das Maximum der in der Luftleitung inducirten electromotorischen Kraft „freilich nur der Grössenordnung nach" zu 270 Volt berechnet wurde, kein Strom hervorgebracht werden konnte. Diese Versuche müssten also bis zu ganz extremen, wohl nicht erreichbaren Verdünnungen geführt werden, um etwas zu beweisen. Uebrigens wären solche Versuche wie die Foeppl'schen, nur dann für das Nichtleiten des Vacuums mehr beweisend, wenn bei gewissen Drucken ein Inductionsstrom aufträte, bei grösserer Verdünnung dagegen aufhörte hindurchzugehen.

Das Ausbleiben jeder Lichterscheinung ist für das Nichtleiten des Vacuums ebenso wenig beweisend, denn es ist keineswegs gesagt, dass das vor den Electroden oder bei grosser Stromstärke auftretende Licht in den Geissler'schen Röhren auch bei einem Strome durch Gas ohne Electroden auftreten soll. Uebrigens hat Hittorf[1]), wie Foeppl in einer späteren Abhandlung[2]) zugibt, sowie Sundell[3]) und Melander[4]) mit Anwendung von statischer Electricität Lichterscheinungen in Geissler'schen Röhren durch Induction hervorgebracht. Die Frage über die Leitungsfähigkeit des Vacuums muss also als eine noch offene angesehen werden.

Fassen wir schliesslich die erhaltenen Resultate über den Luftwiderstand zusammen, so will ich zuerst bemer-

1) Hittorf, Wied. Ann. **21.** p. 138. 1884.
2) Foeppl, Wied. Ann. **34.** p. 222. 1888.
3) Sundell, Acta Soc. Sc. Fenn. **15.** p. 203. 1885.
4) Melander, Finska Vet. Soc. Förh. **29.** 1887.

ken, dass dieselben nur durch Anwendung von stetigen galvanischen Strömen erzielt werden konnten. Bei diesen Strömen können nämlich die Verhältnisse während des Durchganges der Electricität durch das Gas studirt werden und zeigen während dieses Durchganges, im Gegensatze zu den Verhältnissen bei den Inductionsströmen, eine dauernde Stabilität, sodass sie genau beobachtet und gemessen werden können.

Viele Forscher, von den Versuchen mit statischer Electricität ausgehend, sind der Ansicht, dass man nicht von einem eigentlichen Leitungswiderstande bei den Gasen sprechen kann, sondern dass man nur zu bestimmen hat, eine wie grosse Potentialdifferenz zwischen den Electroden in verschiedenen Fällen nothwendig ist, um eine Entladung überhaupt zu Stande zu bringen. Aus den hier oben beschriebenen Versuchen geht aber nach unserer Meinung hervor,

1) *dass man auch bei den Gasen von einer Electricitätsleitung sprechen kann,*

2) *dass aber der Leitungswiderstand der Luft und wahrscheinlich aller Gase in einer Einheit von denselben Dimensionen wie die electromotorische Kraft zu messen ist,*

3) *dass die oben angeführten, in Volts gemessenen Werthe des Luftwiderstandes den Leitungswiderstand einer 1 cm langen Luftsäule bei den betreffenden Drucken wirklich angeben. und*

4) *dass der Luftwiderstand mit der Dichte der Luft wächst, langsamer aber als derselben proportional.*

§ 6. Uebergangswiderstand an den Electroden.

Wenn man mit Hülfe der erhaltenen Werthe auf den Luftwiderstand aus den gemachten Beobachtungen den Werth (r_0) der Potentialdifferenz zwischen den Electroden bei 0 cm Schlagweite extrapolirt, so gibt die Grösse r_0 den Werth des Uebergangswiderstandes an den Electroden an. Wie man aus der schiefen Lage der Curven ersieht, wächst der Uebergangswiderstand mit der Stromstärke, an den Platinelectroden von 11,6 mm Druck an abwärts, an den Aluminium-

electroden bei Drucken unter 0,3 mm. Der Uebergangswiderstand r kann also als eine Function:

$$r_0 = a + bi + ci^2 + di^3 + \cdots$$

von der Stromstärke i betrachtet werden, wo $a, b, c, d\ldots$ von der Beschaffenheit der Electroden und des Gases abhängige Constanten sind. Wenn nun die Grösse r_0 in Volts gemessen ist, so bezeichnet der Coëfficient a in der obigen Gleichung Volt und b Ohm (wenn i in Ampères angegeben ist). Die Coëfficienten $c, d\ldots$ haben andere Dimensionen als alle früher bekannten Einheiten. Wenn indessen die Widerstandscurven ziemlich geradlinig laufen, kann man den Uebergangswiderstand r_0 annähernd als eine lineare Function:

$$r_0 = a + bi$$

von der Stromstärke i bezeichnen.

Bei Druck über 1 mm laufen, wenn man die graphische Darlegung der Resultate beachtet, die ausgezogenen Curven so geradlinig, dass man der obigen linearen Gleichung volle Gültigkeit anerkennen muss. Dass bei grosser Stromstärke die Curven, besonders für die Versuche mit den Platinelectroden, eine Biegung nach unten zeigen, beruht ohne Zweifel nur auf der bei wachsender Stromstärke eintretenden starken Erhitzung der Electroden, wodurch, wie schon früher erwähnt, der Uebergangswiderstand vermindert wird. Dies widerspricht also nicht der Gültigkeit der erwähnten Formel und begrenzt nur die Anwendung derselben in den Fällen, wo die Erhitzung der Electroden nicht allzu gross ist.

Bei den niedrigsten Drucken (unter 0,30 mm) laufen die Curven für die Platinelectroden unregelmässiger, und die Curven für die Aluminiumelectroden zeigen eine Krümmung. Ob diese Krümmung auch nur auf der Erhitzung der Electroden beruht, oder anderweitig begründet ist, ist schwer zu entscheiden. Und wenn auch nur die Erhitzung der Electroden diese Krümmung verursacht, so ist dieselbe doch mit dem Durchgange der Electricität so unzertrennlich verbunden, dass eine Formel, welche sich besser an die Totalität des Phänomens schlösse, als die obige lineare Gleichung, hier vielleicht vorzuziehen wäre. Wir haben indess

der Einfachheit wegen die lineare Gleichung $r_0 = a + bi$ auch bei den niedrigsten Drucken beibehalten. Bei den höheren Drucken, und für Aluminiumelectroden schon bei 1,73 mm Druck, ist jedoch der in Ohm gemessene Theil des Uebergangswiderstandes gleich Null, und der ganze Widerstand im Entladungsrohr folglich in Volt zu messen.

Bei der Extrapolation des Werthes der r_0 für Bestimmung der Grössen a und b wird der Widerstand im negativen Lichte im Entladungsrohr gleich demselben im dunklen Raume gesetzt. Der hierbei begangene Fehler wird nicht gross, denn bei niedrigen Drucken ist der Gaswiderstand überhaupt sehr klein, besonders im Vergleich mit dem Uebergangswiderstande an den Electroden, und bei höheren Drucken ist die Ausdehnung des negativen Lichtes sehr klein. Auf den Tafeln ist die gerade, mit 0 cm bezeichnete Linie ausgezogen, welche die Werthe von r_0 angibt, woraus a und b berechnet sind. Wir finden so die folgenden Werthe für den Uebergangswiderstand.

Uebergangswiderstand an den Electroden.

Druck	Aluminiumelectroden	Platinelectroden
0,090 mm	1150 Volt + 2 200 000 Ohm	
0,125 „	800 „ + 1 500 000 „	1380 Volt + 14 700 000 Ohm
0,30 „	540 „ + 92 000 „	650 „ + 6 300 000 „
1,73 „	360 „ + 0 „	380 „ + 860 000 „
6,0 „	270 „ + 0 „	260 „ + 370 000 „
11,6 „	280 „ + 0 „	265 „ + 136 000 „
20,7 „	310 „ + 0 „	370 „ + 0 „
40,7 „	320 „ + 0 „	420 „ + 0 „
80,9 „	350 „ + 0 „	430 „ + 0 „

Bei Vergleichung des Uebergangswiderstandes an den verschiedenen Electroden finden wir, *dass bei den höheren Drucken, über 20 mm, der Uebergangswiderstand ziemlich derselbe an den beiden Electrodenpaaren, an den scheibenförmigen von Aluminium und den kleinen Drahtspitzen von Platin, ist.* Ich will dieses Verhältniss auch darum hervorheben, weil bei Versuchen mit statischer Electricität verschiedene Electroden, wie z. B. Spitze und Kugeln, sehr verschiedene Eigenschaften zeigen.

Einen Unterschied beobachtet man jedoch zwischen den

beiden Electrodenpaaren auch bei den höheren Drucken, nämlich, dass bei den Platinelectroden kaum eine grössere electromotorische Kraft, als die theoretisch nothwendige, erforderlich ist, um den Strom hindurchzutreiben (nachdem die Entladung einmal eingeleitet ist), während bei den Aluminiumelectroden die electromotorische Kraft mit einigen Hundert Volts den Widerstand im Entladungsrohr übertreffen muss, um den Strom durchtreiben zu können. Weiter beginnt die Entladung viel leichter zwischen den kleinen Platinelectroden, als zwischen denen von Aluminium, wo, um die Entladung einzuleiten, die Schlagweite zuerst sehr klein genommen werden muss und dann erst, nachdem die Entladung einmal durchgeht, vergrössert werden kann. Viele von der Beschaffenheit der Electroden abhängige Verhältnisse, welche während des Durchganges der Electricität keinen Einfluss mehr haben, schienen also bei der ersten Einleitung der Entladung störend aufzutreten. Dies gibt auch die Erklärung, warum bei den Versuchen mit statischer Electricität, wo es sich nur darum handelt, eine Entladung überhaupt hervorzubringen, die Form und Beschaffenheit der Electroden einen so grossen Einfluss ausüben.

Bei Drucken unter 10 mm ist der Uebergangswiderstand, besonders der in Ohm gemessene Theil desselben, viel grösser an den kleinen Platinelectroden als an denselben von Aluminium.

An beiden Electrodenpaaren, mehr noch bei den Platinelectroden, wächst der Uebergangswiderstand von einem Minimum zwischen 5 und 11 mm Druck stark mit der Verdünnung und auch ein wenig mit zunehmendem Druck. Bei fortgesetzter Verdünnung konnte bei 0,05 mm Luftdruck in der Entladungsröhre kein Strom mit den 1456 Elementen unserer Chromsäurebatterie hervorgebracht werden. Dass, wie viele Forscher es gefunden haben, auch bei Entladungsversuchen mit statischer Electricität, wo natürlich vielmal grössere Spannungen als mit einer galvanischen Batterie erreicht werden können, bei hinreichender, sehr grosser Verdünnung keine Entladung hervorgebracht werden kann, beruht ganz gewiss nur darauf, dass der Uebergangswiderstand an den Electroden bei abnehmendem Drucke immer wächst und schliesslich bei hinreichender Verdünnung so grosse Werthe

erreicht, dass keine Entladung möglich ist. Dies Aufhören jeder Entladung durch eine Geissler'sche Röhre bei hinreichender Verdünnung braucht also, in Uebereinstimmung mit dem Resultate des vorigen Capitels, keineswegs auf ein Nichtleiten des Vacuums zu deuten, sondern kann ausschliesslich auf dem grossen Zuwachse des Uebergangswiderstandes an den Electroden bei zunehmender Verdünnung beruhen, wie dies zuerst von Hittorf[1]) und Edlund[2]) behauptet und nachgewiesen ist.

Hier ist noch zu erwähnen, dass die Electrodenflächen bei meinen oben beschriebenen Versuchen klein oder von solcher Form waren, dass das negative Licht nicht Gelegenheit hatte, sich über grössere Flächen auszubreiten. Bei langen Electrodendrähten breitet sich bei zunehmender Stromstärke und auch bei zunehmender Verdünnung das negative Licht über immer grössere Flächen aus, und hierbei hält sich die Potentialdifferenz der Electroden, wie Hittorf[3]) und Warburg[4]) gezeigt haben, sowohl bei Vergrösserung der Stromstärke als auch bei zunehmen der Verdünnung ziemlich constant. Doch wurden, besonders bei den Versuchen Warburg's, die Stromintensität und der Luftdruck innerhalb nur ziemlich enger Grenzen variirt. Dass die Ausbreitung des negativen Lichtes den mit wachsender Stromstärke sonst eintretenden Zuwachs der Potentialdifferenz der Electroden vermindert, habe auch ich bei den Platinelectroden bei 1,73 mm Druck beobachtet. Die Potentialdifferenz der Electroden nahm nämlich in der Regel mit der Stromstärke zu; wenn aber, was bei diesem Druck bisweilen geschah, das negative Licht sich hinter die Kathodenspitze erstreckte, so zeigte sich, wie aus den Beobachtungen ersichtlich, die Potentialdifferenz von der Stromstärke ziemlich unabhängig, und der Uebergangswiderstand gleich dem an den Aluminiumelectroden.

Wie früher gesagt, ist bei jedem Druck ein Theil des

1) Hittorf, Pogg. Ann. **136.** p. 1 u. 197. 1869.

2) Edlund, K. Sv. Vet. Akad. Handlingar. **19.** p. 30. 1881; Wied. Ann. **15.** p. 514. 1882.

3) Hittorf, Wied. Ann. **21.** p. 90. 1884.

4) Warburg, Wied. Ann. **31.** p. 545. 1887.

Uebergangswiderstandes an den Electroden, bei den höheren Drucken der ganze Widerstand, in Volts zu messen. Dass bei der Gasentladung wirklich eine electromotorische Gegenkraft auftritt, welche unter gewissen Umständen zu einem Strome Anlass geben kann, hat Edlund[1]) gezeigt. Der Uebergangswiderstand ist dabei wohl zum Theil als eine electromotorische Gegenkraft aufzufassen.

§ 7. Controlversuche.

Der Controle wegen wurden noch einige Versuche in der Weise angestellt, dass die beiden Entladungsröhren hintereinander in die Leitung eingefügt wurden, und die Potentialdifferenz zwischen den äussersten der Electroden, die Summe der Widerstände in den Röhren also, bestimmt wurde. Die Abstände zwischen den Electroden der beiden Röhren wurden in der Weise variirt, dass die Summe derselben bei jeder Versuchsreihe constant war. Bei Drucken unter 1 mm konnten diese Versuche nicht durchgeführt werden, denn da die Röhren in Verbindung sowohl miteinander, als mit der Luftpumpe waren, so ging der Strom von der Kathode, welche in Verbindung mit dem Batteriepole war, direct zu der Anode der anderen Röhre, welche in Verbindung mit dem positiven Pole der Batterie war. Auch bei 1,73 mm Druck wurden keine Versuche gemacht; bei 6,0, 11,6 und 20,7 mm Druck wurden dagegen folgende Resultate erhalten. In der mit Al bezeichneten Columne ist die Schlagweite zwischen den Aluminiumelectroden, in Columne Pt die Schlagweite zwischen den Platinelectroden angegeben; i bezeichnet wie früher die Intensität des Stromes durch die Entladungsröhren in 10^{-6} Ampères, und r die Summe der Widerstände in den Entladungsröhren in Volts. In der letzten Columne sind die aus den Tabellen der vorigen Paragraphen für die betreffende Stromstärke berechneten Werthe dieser Summe angegeben. Das Auftreten des positiven Lichtes ist mit p. L. bezeichnet.

1) Edlund, Pogg. Ann. **134**. p. 250 u. 337. 1868; **139**. p. 353. 1870.

Druck = 6,0 mm.
(12 × 104 Elemente; Rheostatenwiderstand I.)

Al.	Pt.	Die negativen Pole der Batterie verbunden mit der Aluminiumkathode *i*	*r*	*r* (berechn.)	Platinkathode *i*	*r*	*r* (berechn.)
1 cm	7 cm	1880	1773	1710	1910	1771	1720
2 „	6 „	1900	1773	1720	1920	1765	1730
3 „	5 „	1970	1758	1745	1980	1755	1750
4 „	4 „	1960	1758	1740	1980	1758	1750
5 „	3 „	1940	1760	1735	1970	1755	1745
6 „	2 „	1920	1768	1730	1900	1768	1720
7 „	1 „	1780	1799	1670	1830	1789	1690
1 cm	13 cm	710	2002 p.L.	2025	—	—	—
4 „	10 „	1370	1872	1860	—	—	—
10 „	4 „	1030	1937	1830	—	—	—
13 „	1 „	—	—	—	—	—	—

Druck = 11,6 mm.
(14 × 104 Elemente; Rheostatenwiderstand II.)

Al.	Pt.	Die negativen Pole der Batterie verbunden mit der Aluminiumkathode *i*	*r*	*r* (berechn.)	Platinkathode *i*	*r*	*r* (berechn.)
1 cm	9 cm	1470	2119	1995	1420	2132	1990
2 „	8 „	1580	2070	2010	—	—	—
3 „	7 „	1660	2041	2020	—	—	—
4 „	6 „	1650	2041	2020	—	—	—
5 „	5 „	1680	2028	2025	1640	2044	2020
6 „	4 „	1660	2028	2020	—	—	—
7 „	3 „	1710	2012	2030	—	—	—
8 „	2 „	1660	2028	2020	—	—	—
9 „	1 „	1540	2080	2010	1560	2070	2010

Druck = 20,7 mm.
(14 × 104 Elemente; Rheostatenwiderstand I.)

Al.	Pt.	Die negativen Pole der Batterie verbunden mit der Aluminiumkathode *i*	*r*	*r* (berechn.)	Platinkathode *i*	*r*	*r* (berechn.)
1 cm	6 cm	3230	2010	1975	3020	2050	1975
2 „	5 „	3270	2000	„	3000	2050	„
3 „	4 „	3340	1987	„	3030	2050	„
4 „	3 „	3330	1985	„	3350	1985	„
5 „	2 „	3340	1985	„	2990	2050	„
6 „	1 „	3280	1995	„	2940	2060	„

Die oben erhaltenen Werthe für die Summe der Widerstände in den Entladungsröhren stimmen, wie ersichtlich, mit den auf Grund der früheren Beobachtungen berechneten gut überein. (Hier muss vielleicht erwähnt werden, dass eine Einwirkung des Lichtes in der einen Röhre auf den Widerstand in der anderen unmöglich war, denn die Glaswände der Röhren sind, wie zuletzt Hertz[1]) gefunden, vollkommen undurchlässig für die in dieser Beziehung wirksamen ultravioletten Strahlen.) Ganz unverändert sind die Widerstandssummen während der Versuche indess nicht. Wenn die Schlagweite in der einen Röhre klein genommen wird, zeigt sich bei 6,0 und 11,6 mm Druck eine kleine Vergrösserung der Widerstandssumme. Der Widerstand in der Röhre, wo die Schlagweite verkleinert wird, nimmt also nicht um ebensoviel ab, wie der Widerstand in der anderen bei gleicher Vergrösserung der Schlagweite zunimmt. Entweder wächst also der Uebergangswiderstand an der Anode, wenn diese in die Nähe der Kathode kommt, (schon ehe sie in das Kathodenlicht, welches bei diesen Drucken eine ganz kleine Ausdehnung hat, eintritt) oder der Widerstand ist am nächsten vor dem Kathodenlichte ein wenig kleiner als im übrigen Theile des dunklen Raumes. Dasselbe geht auch aus den Beobachtungen in § 3 hervor.. Man kann also die Möglichkeit einer von der Kathode ausgehenden, den Widerstand vermindernden Strahlung nicht ausschliessen, welche weiter in den dunklen Raum als das sichtbare Kathodenlicht eindringt und ihre Wirkung bei den erwähnten Drucken etwa 2 cm vor die Kathode erstreckt. Von dieser Kathodenstrahlung ist schon früher (§ 4) gesprochen. Möglich ist auch, dass dieselbe eine der Ursachen ist, dass, nachdem die Entladung einmal angefangen, die zum Durchtreiben der Electricität nöthige Potentialdifferenz zwischen den Electroden nicht so gross zu sein braucht, wie zur ersten Einleitung der Entladung. Weiter werden wahrscheinlich, obgleich die Wirkung der erwähnten Strahlung hier ganz klein ist, die im vorigen Paragraphen angegebenen Werthe für den Uebergangswiderstand an den

1) Hertz, Wied. Ann. 31. p. 983. 1887.

Electroden ein wenig zu klein. Bei Extrapolation des Werthes r_0 (der Widerstand bei 0 cm Schlagweite) wird nämlich der Widerstand in und vor dem Kathodenlicht zu gross genommen.

Von den besprochenen Veränderungen abgesehen, ist die Summe der Widerstände in den beiden Röhren, wenn die Summe der Schlagweite unverändert bleibt, sehr constant. *Der Widerstand einer Luftsäule ist also derselbe, sei es, dass die Säule zwischen den einen oder den anderen Electroden eingeschaltet ist.* Dies bekräftigt also, *dass der Widerstand der Luft in* § 5 *richtig berechnet ist und an und für sich, ohne Zusammenhang mit etwas anderem, angegeben werden kann.* Nur die Lichterscheinungen wirken, wie oben gezeigt, auf den Gaswiderstand ein und sind bei Bestimmung desselben zu beachten.

Ohne mich auf eine Discussion der verschiedenen electrischen Theorien einzulassen, will ich auf Grund der gemachten Untersuchungen einige Gesichtspunkte in Bezug auf die Frage der Fortpflanzung der Electricität und des galvanischen Widerstandes der Gase und der festen Leiter hervorheben. Besonders soll die von Edlund[1]) aufgestellte unitarische Theorie beachtet werden.

Alle Physiker stimmen darin überein, dass sie ein oder mehrere electrische Fluida von extremer Beweglichkeit voraussetzen. Nach der Theorie Edlund's bildet, wie bekannt, der Lichtäther dieses Fluidum. Die Electricität eines Körpers besteht in einem Ueberschuss oder Mangel an Aether relativ die Umgebung; der galvanische Strom in einer translatorischen Bewegung des freien Aethers in dem Leiter. Der galvanische Widerstand wird als ein Gegendruck (contrepression) gegen den in Bewegung gesetzten Aether aufgefasst. Weil nun der Widerstand der festen Leiter dem Querschnitt derselben umgekehrt proportional ist, findet Edlund den allgemeinen dynamischen Principien gemäss, ohne dem Aether einige neue Eigenschaften zuzuschreiben, oder andere, wie z. B. Trägheit, zu versagen, dass der Widerstand in den festen und flüssigen Leitern der Stromstärke proportional

1) Edlund, K. Sv. Akad. Handl. 12. 1873.

ist. Den Widerstand bei der Stromstärke Eins nennt Edlund den Hauptwiderstand (résistance principale) und leitet so das Ohm'sche Gesetz $i = E/R$ ab, wo i die Stromstärke, E die electromotorische Kraft und R den Hauptwiderstand in der Leitung bezeichnen. Bei den Gasen, wo der Widerstand nicht von dem Querschnitt der Entladungsbahn abhängig ist, nimmt Edlund an[1]), dass der Widerstand constant, von der Stromstärke unabhängig sei, und leitet so die Formel $i = (E - r)/R$ ab, wo i, E und R dieselbe Bedeutung wie oben haben, r aber den Gaswiderstand bezeichnet.

In dieser Weise ist leicht zu erklären, warum bei den festen Leitern, wo der Widerstand bei unendlich kleiner Stromstärke unendlich klein wird, auch die kleinste electromotorische Kraft im Stande ist, einen Strom hervorzubringen, während bei den Gasen, wo der Widerstand als constant angenommen wird, die electromotorische Kraft eine gewisse Stärke erreichen muss, um diesen Widerstand überwinden und einen Strom durchtreiben zu können.

Bei der Stromverzweigung verhalten sich nach den Kirchhoff'schen Gesetzen die Intensitäten der Zweigströme zu einander umgekehrt wie die Widerstände der Zweige (die Hauptwiderstände nach Edlund). Sind also R und kR die Widerstände der Zweige, so sind ki und i die Stromintensitäten in denselben. Die galvanischen Widerstände werden also nach Edlund gleich $ki \times R$ und $i \times kR$ oder in den beiden Zweigen einander gleich.

Diese Auffassung gibt eine natürliche Erklärung der Verhältnisse bei der Stromverzweigung. Der Strom theilt sich so, dass der Widerstand in den beiden Zweigen gleich wird. Wäre dagegen der Widerstand constant, so ist schwer zu fassen, warum nicht die ganze Electricitätsmenge durch den Zweig strömt, wo der Widerstand kleiner ist. Dies ist auch unter analogen Verhältnissen bei den Gasen der Fall, wo nach Edlund's Annahme die Widerstände constant sind.

Bei den in dieser Abhandlung beschriebenen Versuchen hatte ich eine Zweigleitung, in dem einen Zweige aber einen Gasraum, die Entladungsröhre, in dem anderen, in der Brücke

---

1) Edlund, Bihang till K. Sv. Vet. Akad. Handl. 6. 1881.

zwischen den Electroden, einen gewöhnlichen Rheostatenwiderstand, die Cadmiumjodidröhren, eingeschaltet. (Die Polarisation in der Cadmiumjodidlösung kommt hier nicht in Betracht.)

Angenommen nun, dass der Widerstand (K) des Gases constant, der Widerstand in der Brücke dagegen der Stromstärke (s) proportional, also gleich sR ist, so muss, wenn das Princip der Gleichheit der Widerstände der Zweige aufrecht gehalten werden soll, der Strom sich so zwischen den beiden Zweigen theilen, dass die Widerstände sR und K einander gleich werden oder, wenn dies nicht möglich, der Strom ausschliesslich durch den Zweig gehen, wo der Widerstand kleiner ist. Bei schwacher Stromstärke, wobei der galvanische Widerstand sR in der Brücke kleiner ist, als der constante Widerstand K der Entladungsröhre, muss also der ganze Strom durch die Brücke gehen. Wenn aber, bei Vergrösserung der Zahl der Elemente, die Stromstärke s in der Brücke so wächst, dass $sR = K$ wird, muss der Strom anfangen, auch durch die Entladungsröhre zu gehen, und wenn dann die electromotorische Kraft der Batterie noch mehr verstärkt wird, kann der Strom nur im Entladungsrohr, nicht aber in der Brücke wachsen, wo der Widerstand sR seinen Maximalwerth K schon erreicht hat.

Gerade so verhält es sich bei meinen Versuchen. Bei kleiner Stromstärke geht der Strom ausschliesslich durch die Brücke zwischen den Electroden. Bei wachsender electromotorischer Kraft fängt aber der Strom an, auch durch die Entladungsröhre zu gehen, und wenn dann die Zahl der Elemente noch mehr vergrössert wird, wächst der Strom ausschliesslich in der Entladungsröhre, gar nicht aber in der Brücke. Bei den Drucken 1,73, 6,0 und 11,6 mm z. B., wo weder der Uebergangswiderstand, noch die Erwärmung des Gases störend einwirken, ist also, nachdem die Entladung begonnen hat, die Stromstärke in der Brücke bei Vergrösserung der Zahl der Elemente möglichst constant. Während z. B. bei 4 cm Schlagweite bei 11,6 mm Druck die Stromstärke in der Entladungsröhre zu 1000, 2000, 10000 und 27000×10^{-6} Ampère wächst, bleibt die Stromstärke in der Brücke constant zwischen 25,0 und $25,5 \times 10^{-6}$ Ampère.

Die Resultate dieser Untersuchungen stehen also in vollem Einklange zu der Annahme, durch welche sie selbst auch in der natürlichsten Weise erklärt werden, dass der Leitungswiderstand der Gase constant, der Widerstand der festen Leiter dagegen der Stromstärke proportional ist.

Helsingfors, im Juni 1889.

Erklärung zu Figur 2—6.

Die Abscissen bezeichnen die Stärke des durch die Entladungsröhre gehenden Stromes in 10^{-6} Ampère.

Die Ordinaten die Potentialdifferenz zwischen den Electroden der Entladungsröhre in Volt.

Die Curven, welche sich auf die Versuche mit den Aluminiumelectroden beziehen, sind voll ausgezogen, diejenigen für die Versuche mit den Platinelectroden unterbrochen gezeichnet.

Die Zahl neben jeder Curve gibt den Abstand zwischen den Electroden bei den entsprechenden Versuchen an.

III. *Ueber das Spectrum der Gase bei tiefen Temperaturen; von K. R. Koch.*

(Hierzu Taf. II Fig. 7.)

Da bekanntlich das Spectrum der Gase in hohem Grade von der Temperatur derselben abhängt, so schien es mir von Interesse zu sein, zu untersuchen, welchen Einfluss es auf ein Gasspectrum habe, wenn man das Gas auf —80 bis 100° C. abkühlte. Es schien mir diese Untersuchung besonders wichtig in Bezug auf die Beziehung des Spectrums des Polarlichtes zu dem der Luft zu sein. Es tritt nämlich im Spectrum des Polarlichtes ausser jenen Linien, welche mit Linien der Luft, resp. des Stickstoffs zusammenzufallen scheinen, regelmässig bei allen Erscheinungen eine Linie im Gelbgrün auf ($\lambda = 557$), welche bis vor kurzer Zeit noch nicht im Luftspectrum beobachtet war; erst in neuester Zeit hat Hr. Wüllner[1]) in einem weiten Rohr mit Längsdurchsicht im Stickstoff-, resp. Luftspectrum eine Linie beobachtet und gemessen, die mit der grüngelben Polarlichtlinie

1) Wüllner, Ber. d. Berl. Acad. 1889.

dieselbe Wellenlänge hat. Es zeichnen sich jedoch weder diese gelbgrüne Linie, noch die übrigen, den Polarlichtlinien entsprechenden Linien des Stickstoffs, resp. der Luft, auch wenn man sie unter den verschiedensten Umständen des Druckes, der Weite der Röhren oder der Art der Entladung beobachtet, durch besondere Helligkeit vor den übrigen Linien und Banden des so überaus reichen Bandenspectrums der Luft aus. Man kann also nicht etwa annehmen, man hätte das Polarlichtspectrum als ein Luftspectrum zu betrachten, in welchem wegen der grossen Entfernung der Erscheinung und der dadurch hervorgerufenen Abnahme der Helligkeit nur die Intensitätsmaxima übrig geblieben wären. Da nun die Entladungen, welche das Polarlicht erzeugen, bei sehr tiefer äusserer Temperatur stattfinden, so schien es nicht ausgeschlossen zu sein, dass möglichenfalls die Helligkeitsvertheilung im Spectrum eines mit verdünnter Luft gefüllten weiten Rohres bei einer entsprechend tiefen Temperatur eine derartige würde, dass die den Polarlichtlinien entsprechenden Linien sich durch besondere Intensität auszeichneten.

Mehrfach wiederholte Versuche zeigten jedoch, dass sich bis zu Temperaturen von -100^{0} C. die Spectra der Gase nicht ändern.

Da sich das Entladungsrohr auf dieser tiefen Temperatur natürlich nur sehr kurze Zeit halten lässt, weil durch die Entladung selber eine starke Erwärmung eintritt, so konnte nicht an eine Ausmessung des Spectrums gedacht werden, sondern es musste nach einer Methode gesucht werden, die auf den ersten Blick zu entscheiden gestattete, ob eine Aenderung stattgefunden habe oder nicht. Dies lässt sich dadurch erreichen, dass man sich zwei in Länge und Weite identische Röhren herstellt, davon die eine mit einer entsprechenden Kältemischung umgibt und dann das eine Rohr direct, das andere mit dem am Spalt angebrachten Vergleichsprisma beobachtet, wenn gleichzeitig die Entladungen desselben Inductoriums durch dieselben hindurchgehen. Hierbei müssen die Längsaxen der Röhren, da immer solche mit Längsdurchsicht benutzt wurden, entsprechend dem Winkel des Prismas genau einen Winkel von 60^{0} einschliessen; beide Spectra haben jedoch wegen des Durchganges durch das Prisma eine ungleiche Intensität, und da beide Röhren miteinander, mit

der Quecksilberluftpumpe und mit dem Gasentwickelungsapparat zusammengeblasen sind, so lässt sich eine genaue Aufstellung unter einem Winkel von 60° ebenfalls nur schwierig bewerkstelligen. Bequemer ist es, das eine Rohr in horizontaler Stellung zu lassen, das andere genau vertical zu stellen, dann das horizontale vermittelst des Vergleichsprismas, das verticale durch ein rechtwinkliges Reflexionsprisma zu betrachten, welches unter demselben angebracht ist; diese Einrichtung lässt sich leichter treffen und bietet den Vortheil, dass beide Spectra unter sonst gleichen Bedingungen dieselbe Intensität besitzen, weil bei beiden das Licht vor seinem Eintritt in den Spalt eine Reflexion in einem Prisma erlitten hat. Um die Stellung der Röhren etwas corrigiren zu können, waren sie durch lange, federnde, U-förmige Glasröhren miteinander, der Pumpe und dem Gasentwickelungsapparat verbunden. Selbstverständlich waren alle Hähne und Kautschukverbindungen vermieden. Das verticale Rohr (*A*), Fig. 7, war umgeben von einem weiteren Rohr *B*, dass die Kältemischung aufnahm, dieses Rohr umgab ein drittes *C*, das trockene, verdünnte Luft enthielt, als Schutz der Kältemischung. Als Kältemischung wurde eine breiartige Mischung von fester Kohlensäure[1]) und abgekühltem Aether benutzt. Diese wurde in den Trichter bei *D* eingefüllt, bei *E* war eine Verbindung mit einer schnell wirkenden Luftpumpe hergestellt; wirkte dieselbe, so wurde die Kältemischung leicht durch *D* hindurchgezogen und fiel in das Rohr *B* hinab; alsdann wurde *D* durch einen mit Stöpsel versehenen Kautschukpfropfen verschlossen und hierauf weiter evacuirt. Ein in *B* befindliches Thermoelement (Platin und Palladium) erlaubte die Temperatur zu beobachten.

Bei der ersten Versuchsreihe war das Thermoelement im Inneren des Spectralrohres *A* selbst angebracht; es zeigte sich, dass das Minimum der Temperatur erreicht war, wenn sich die Kältemischung ca. 3 bis 5 Minuten im Rohre *B* befand. Bei den späteren Versuchen wurde das Thermo-

1) Die flüssige Kohlensäure befand sich in einer eisernen Flasche, die mit einem bis nahe auf den Boden reichenden Rohr (nach Art der bekannten Syphonflaschen) versehen war; auf diese Weise konnte dieselbe, in aufrechter Stellung in Kältemischung von Eis und Kochsalz stehend, benutzt werden.

element direct in die Kältemischung in *B* eingeführt, weil durch dasselbe das Rohr *A* verkürzt und verengert würde, und deshalb die beiden Spectralröhren nicht mehr dieselbe Weite und Länge hatten, mithin auch die Spectren nicht identisch waren. Als Electricitätsquelle diente ein grosses Ruhmkorff'sches Inductorium, durch dessen primäre Spirale ein Zweigstrom einer Dynamomaschine ging; durch passende Widerstände in den Zweigen konnte die Stromstärke auf die richtige Grösse regulirt werden.

Untersucht wurden Luft, Sauerstoff und Wasserstoff. Die letzteren Gase wurden electrolytisch hergestellt und in den Apparat eingeführt vermittelst der von Cornu[1]) beschriebenen Vorrichtung. Da das Luftspectrum mit dem des Stickstoffs identisch ist, so erschien es nicht nothwendig, die Entladungen ausser in Luft auch noch im Stickstoff zu untersuchen. Waren die Gase rein, also frei von Kohle, Wasser- und Quecksilberdampf, so zeigte sich bei der Abkühlung durchaus keine Veränderung des Spectrums. War der Wasser- und Quecksilberdampf nicht beseitigt, so verschwanden die Linien, die von ihnen herrührten, im erkalteten Rohr vollständig und traten erst nach längerem Durchgang der Entladungen wieder auf.

Auch das Luftspectrum verändert sich also in keiner Weise bei dieser tiefen Temperatur der Umgebung.

Da nun nach glaubwürdigen Berichten das Polarlicht, ohne eine Aenderung des Spectrums zu zeigen, häufig in tiefen Regionen gesehen worden ist, in denen die Temperatur keinesfalls tiefer gewesen ist, als wie in dem abgekühlten Rohre meines Apparates bei Beginn der Entladungen, so erscheint die am Anfange dieser Mittheilung aufgestellte Vermuthung, dass wir im Polarlichtspectrum ein durch die tiefe Temperatur der Umgebung modificirtes Luftspectrum vor uns haben, nicht haltbar zu sein. Es müssen mithin, wenn das Polarlichtspectrum ein Luftspectrum ist, andere uns unbekannte Bedingungen vorhanden sein, welche diese Veränderung des Luftspectrums bewirken.

Aachen, Phys. Inst. d. k. Techn. Hochschule, 25. Juni 1889.

1) Cornu, Journ. de Phys. (2) 5. p. 100. 1886.

IV. *Die Absorption electrischer Schwingungen in Electrolyten; von E. Cohn.*

(Aus den Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Nr. 15, 1889; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Aus der Thatsache, dass in Electrolyten Electricität sich nur gleichzeitig mit träger Masse bewegt, ist oft gefolgert worden, dass für diese Leiter das Ohm'sche, und somit das Joule'sche Gesetz nicht allgemein gelten könne, dass vielmehr Abweichungen auftreten müssten, sobald nur die electrischen Kräfte hinreichend schnell Grösse oder Richtung wechselten. Alle Bemühungen jedoch, solche Abweichungen experimentell nachzuweisen, haben lediglich zu negativen Ergebnissen geführt.

Zunächst hat F. Kohlrausch bewiesen, dass mit Strömen, die ihre Richtung einige hundertmal in der Secunde wechseln, Widerstandsmessungen von grösster Genauigkeit ausgeführt werden können. — Ich selbst konnte dann zeigen[1]), dass der Widerstand zweier Lösungen von Schwefelsäure und Kupfersulfat bei 25000 Stromwechseln in der Secunde noch derselbe war, wie bei beliebig langsamem Wechsel. Durch eine kürzlich veröffentlichte Untersuchung von J. J. Thomson[2]) ist die Grenze noch sehr viel weiter vorgeschoben worden. Er mass die Absorption electrischer Wellen von 100 bis 200 Millionen Schwingungen in der Secunde durch Electrolyte und konnte daraus Widerstandswerthe für die letzteren ableiten, die mit den für stationäre Ströme gefundenen übereinstimmten.

Stellt man sich aber auf den Boden der electromagnetischen Lichttheorie, so kann man Schwingungszahlen angeben, für welche der Widerstand nicht mehr jenen constanten Werth hat: diejenigen der sichtbaren Strahlen. — Der Widerspruch, der zwischen dem Leitungsvermögen der Electrolyte und ihrer Durchsichtigkeit besteht, ist bereits hervorgehoben, als zum ersten mal die Identität von electrischen

---

1) E. Cohn, Wied. Ann. 21. p. 667. 1884.

2) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. 45. p. 269. 1889.

Wellen und Lichtwellen behauptet wurde.[1]) Er drängt sich um so störender auf, seit Dank Hertz' Entdeckungen, diese Identität sich nicht mehr als das Ergebniss mathematischer Entwickelungen, sondern als Gegenstand unmittelbarster Anschauung darstellt.

Wo die Thatsache erwähnt wird, dass ein Electrolyt dem Ohm'schen Gesetz *a*) folgt, — resp. *b*) widerspricht, findet sich häufig die Bemerkung, dass die Zeit einer Schwingungsperiode *a*) sehr gross, — resp. *b*) sehr klein sein müsse gegen die Dauer gewisser molecularer Vorgänge im Electrolyten.[2]) Es scheint jedoch bisher nicht bemerkt zu sein, dass seit langer Zeit Beobachtungsdaten vorliegen, aus denen sich die Grenze für die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes ableiten lässt. — Diese Ableitung soll im Folgenden gegeben werden. Sie zeigt, dass einerseits in J. J. Thomson's Beobachtungen ein constanter Widerstandswerth zu erwarten war, — und dass andererseits gegenüber Lichtschwingungen ein solcher nicht zu erwarten ist. — Die einzige Voraussetzung der Rechnung ist die Annahme der *unbedingten Gültigkeit des Faraday'schen Gesetzes.*[3]) — Im übrigen fusst sie auf den Werthen, die F. Kohlrausch für die molecularen Leitungsvermögen, und Hittorf für die Ueberführungszahlen der Electrolyte gefunden hat. — Irgendwelche Molecularhypothesen liegen der Rechnung nicht zu Grunde.

Sei in einem Punkt des Electrolyten R die electrische Intensität (auf die Electricitätsmenge Eins wirkende Kraft), σ die Stromdichte[4]), dann wird im Volumenelement Eins in der Zeit dt von electrischen Kräften die Arbeit $R\sigma . dt$ geleistet. Dieselbe wird theils in Joule'sche Wärme (dQ) umgesetzt, theils zur Vermehrung der Energie geordneter Bewegung der Ionen (de) verwandt. — Also:

$$R\sigma . dt = dQ + de.$$

Ist R periodisch nach der Zeit, so gilt dasselbe von e, wäh-

1) Maxwell, Phil. Trans. 1865. p. 504.

2) s. zu *a*) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 169. 1885; — zu *b*) Maxwell, l. c.

3) Unten Gleichung (2) und (4).

4) Alle Grössen seien in absolutem Maass, cm-g-sec, gemessen.

rend Q unbegrenzt mit der Zeit wächst. Summirt man folglich für genügend lange Zeit, so wird:

$$(1) \qquad Q = \int_0^t R\,\sigma\,dt.$$

Enthält der Werth des Integrals periodische Glieder, so fallen auch diese ausser Betracht.

Bezeichnen u_1 und u_2 die Geschwindigkeiten der beiden Ionen, η die Anzahl von Grammäquivalenten, die nach dem Faraday'schen Gesetz mit der Electricitätsmenge Eins wandert, N die Anzahl von Grammäquivalenten des Electrolyten im Volumen Eins, welche an der Electrolyse theilnimmt[1]), so ist die Summe von Grammäquivalenten beider Ionen, die in der Zeit Eins einen Querschnitt Eins senkrecht zur Strömungsrichtung in entgegengesetzter Richtung kreuzen:

$$(2) \qquad N(u_1 + u_2) = \eta\,.\,\sigma.$$

Also:

$$(3) \qquad \begin{cases} Q = Q_1 + Q_2, \quad \text{wo:} \\ Q_1 = \dfrac{N}{\eta}\displaystyle\int_0^t R u_1\,dt; \quad Q_2 = \dfrac{N}{\eta}\displaystyle\int_0^t R u_2\,dt. \end{cases}$$

Sei F_1 die mechanische Kraft electrischen Ursprungs, die auf die Masse Eins des ersten Ions wirkt, und bezeichne A_1 das Aequivalentgewicht desselben, so ist:

$$(4) \qquad R = \eta A_1\,.\,F_1.$$

u_1 ist als Function von F_1 darzustellen. Die Differentialgleichung, welche zwischen beiden besteht, folgt aus der Betrachtung eines Specialfalls:

R (und folglich F_1) sei constant; dann erreicht erfahrungsmässig (und zwar in unmessbar kurzer Zeit) u_1 einen stationären Endwerth U_1, der der beschleunigenden Kraft F_1 proportional ist; damit dies der Fall sei, muss die Bewegung

1) Dieselbe ist in der numerischen Ausrechnung gleich der Anzahl N' von Grammäquivalenten gesetzt, die im Volumen Eins enthalten ist. In neuerer Zeit hat man wahrscheinlich gemacht, dass beide Zahlen nur in sehr verdünnten Lösungen identisch sind, während im allgemeinen $N < N'$ ist. Für die hier gezogenen Schlüsse ist der Unterschied zwischen beiden Annahmen ohne Bedeutung.

einen Widerstand finden, welcher der Geschwindigkeit u_1 proportional ist. D. h. die Beschleunigung des Ions ist allgemein:

(5) $$\frac{\partial u_1}{\partial t} = F_1 - \frac{u_1}{a_1},$$

wo a_1 eine Constante. Der Werth derselben ergibt sich ebenfalls aus dem Specialfall. Sei nämlich F_1 constant, so folgt:

(6) $$u_1 = a_1 F_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{a_1}}\right)$$

und folglich: $$U_1 = a_1 . F_1,$$ oder:

(7) $$a_1 = \frac{U_1}{F_1} = \frac{\text{Ionengeschwindigkeit im stationären Strom}}{\text{beschleunigende Kraft electrischen Ursprungs}}.$$

a_1 drückt sich durch electrische Grössen in folgender Weise aus. Sei: $$U = U_1 + U_2$$ die Summe der beiden stationären Ionengeschwindigkeiten; n_1 und n_2 die Ueberführungszahlen, wo:

(8) $$n_1 + n_2 = 1,$$

und Σ der stationäre Werth von σ, dann ist:

(9) $$U_1 = n_1 U \quad \text{und} \quad \Sigma \eta = NU.$$

Aus (4), (9) und (7) folgt:

$$a_1 = \frac{\eta^2 n_1 A_1}{N} . \frac{\Sigma}{R},$$

oder, wenn das specifische Leitungsvermögen für stationären Strom mit k bezeichnet wird:

(10) $$a_1 = \frac{\eta^2 n_1 A_1 k}{N}.$$

Nachdem uns die Betrachtung der stationären Strömung die Form der reibungsartigen mechanischen Kraft und die Grösse der auftretenden Constante geliefert hat, wenden wir die allgemeine Gleichung (5) auf den Fall periodischer Ströme an. Sei:

(11) $$R = P . \sin \nu t,$$

so wird die Lösung von (5) (unter Benutzung von (4) und (10)):

(12) $$\begin{cases} u_1 = B_1 \sin \nu t + C_1 \cos \nu t + D_1 e^{-\frac{t}{a_1}}, \text{ wo:} \\ B_1 = \frac{\eta n_1 k}{N} . \frac{P}{1 + (a_1 \nu)^2} . \end{cases}$$

Folglich nach (3):

$$Q_1 = \frac{N}{\eta}\int_0^t P \sin \nu t (B_1 \sin \nu t + C_1 \cos \nu t + D_1 e^{-\frac{t}{a_1}})\, dt,$$

oder mit Fortlassung der verschwindenden und periodischen Glieder:

$$Q_1 = t \cdot \frac{P^2 k}{2} \cdot \frac{n_1}{1 + (a_1 \nu)^2}.$$

Ebenso erhält man Q_2, und folglich:

$$Q = t \frac{P^2 k}{2} \left[\frac{n_1}{1 + (a_1 \nu)^2} + \frac{n_2}{1 + (a_2 \nu)^2} \right]. \tag{13}$$

Solange $(a_1 \nu)^2$ und $(a_2 \nu)^2$ gegen Eins verschwinden, ist wegen (8) der Ausdruck in der Klammer gleich Eins, und Q erhält den von der Schwingungszahl unabhängigen Werth, der sich ohne Berücksichtigung der Trägheit der bewegten Massen ergibt, und welcher dem Ohm'schen Gesetz entspricht. Sobald aber die Schwingungszahl ν/π über die bezeichnete Grenze wächst, sinkt Q unter diesen Werth; — die hindurchgesandte Energie wird in geringerem Grade absorbirt.

Bei F. Kohlrausch [1]) finden sich die Grössen $1/a$ für eine grosse Anzahl von Ionen aus Leitungsvermögen, Wanderungszahl und Aequivalentgewicht gemäss Gleichung (10) berechnet, und (in der letzten Spalte der Tabelle XIV, p. 206) in einer auf Gravitationsmaass gegründeten Einheit zusammengestellt. Sie werden auf absolutes Maass ($\sec^{-1}$) zurückgeführt durch Multiplication mit $98 . 10^8$. [2]) — Danach liegen die Grössen a in dem Intervall:

10^{-15} bis 10^{-13} Sec.

In Thomson's Versuchen stieg ν bis zu $6 . 10^9 \sec^{-1}$. Die Zahlen $(a\nu)^2$ waren folglich gegen Eins verschwindende Grössen, und es war zu erwarten, dass die Joule'sche Wärme den gleichen Betrag wie für stationäre Ströme habe würde, — wie es auch die Beobachtung ergab.

---

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 1. 1879.

2) Die specifischen Leitungsvermögen sind von F. Kohlrausch aus Beobachtungen mit langsamen Wechselströmen abgeleitet; dass aber die Ergebnisse identisch sind mit den aus stationären Strömen erhaltenen, ist von Kohlrausch selbst und anderen nachgewiesen.

Für das sichtbare Spectrum sind die Grössen ν von der Ordnung $10^{15}\,\mathrm{sec}^{-1}$. Es ist folglich anzunehmen, dass durch die Trägheit der bewegten Massen die Absorption der Strahlung unter den aus stationären Zuständen abgeleiteten Betrag herabgedrückt werde. — Man darf aber nicht erwarten, aus der Gleichung (13) für diesen Fall numerisch richtige Werthe zu erhalten. Die Widerstände, welche sich der Ionenbewegung entgegenstellen, und die in der obigen Darstellung ihr Maass in der Constante $1/a$ finden, werden wir thatsächlich nicht als gleichmässig wirkend ansehen dürfen. Dieselben werden vielmehr, nach den Anschauungen, die man sich über Molecularbewegungen gebildet hat, schnell und unregelmässig wechseln. Solange die Zeiten, aus denen wir einen genügend angenäherten Mittelwerth ziehen können, sehr klein sind gegen die Periode des Stromwechsels, wird nur dieser constante Mittelwerth in Betracht kommen, — und diesen haben wir aus der Beobachtung stationärer Zustände bestimmt und unserer Rechnung zu Grunde gelegt. — Sobald man die Erscheinungen der „auswählenden Absorption" erklären will, wird man die zeitlichen Abweichungen von diesem Mittelwerth in Betracht ziehen, d. h. Hypothesen über die molecularen Vorgänge im Electrolyten machen müssen. — Der Werth der vorstehenden Ableitung liegt meines Erachtens darin, dass sie von solchen Hypothesen frei ist.

Strassburg i. E., Juni 1889.

V. *Ueber die Artunterschiede der beiden Electricitäten; von K. Wesendonck.*

Die im 3. Hefte des 37. Bandes p. 463—481 erschienene Abhandlung des Hrn. Wächter gibt mir zu einigen Bemerkungen Veranlassung, die ich im Folgenden mitzutheilen mir erlaube.

Aehnliche Experimente, wie sie hier Hr. Wächter beschreibt, sind zum Theil von mir bereits vor einiger Zeit

angestellt worden. Zunächst sei auf meine Versuche[1]) über Funken in Flüssigkeiten hingewiesen, die ich, durch Hrn. Doubrava's Angaben veranlasst, anstellte mit demselben Erfolge, wie Hr. Wächter, soweit sie die Durchbohrung einer Karte unter einer Flüssigkeit betreffen. Dagegen konnte ich die Umkehrung der Lullin'schen Versuche bei mit Flüssigkeit gleichmässig bestrichenen Karten in einigen Fällen bestätigen. Auch erhielt ich, wie Hr. Holtz bereits früher gefunden, deutlich polar verschiedene Lichterscheinungen an untergetauchten Electroden. Die von Hrn. Holtz angeführte, von Hrn. Wächter ebenfalls bestätigte grössere Länge des Funkens bei positiver Spitze hatte sich mir desgleichen gezeigt, und ich konnte weiter[2]) die Bildung derselben unter merklich kleinerer Spannung constatiren, als dies bei negativ geladener Spitze der Fall gewesen.

Bei Funken in Luft zwischen gleichen wie ungleichen Electroden, welche nicht von Büschel- oder Glimmlicht begleitet waren, konnte ich keine polaren Spannungsdifferenzen zu constatiren[3]), also auch kein verschiedenes Verhalten der Electrometer gegenüber den beiden Electricitäten. Neuerdings hat Paschen[4]) ebenfalls das positive und negative Funkenpotential gleich gefunden. Ferner sind die unter solchen Umständen[5]) entladenen Electricitätsmengen gleich gross. Die geringere Spannung an dem mit dem Reibzeuge einer Reibelectrisirmaschine verbundenen Conductor ist schon vor längerer Zeit (1853) von Riess[6]), wie mir scheint, einwurfsfrei erklärt worden.

Bei Influenzmaschinen konnte ich (wie Baille) auch keine entschiedene polare Differenz beobachten, wenn beide Pole isolirt waren, keine Büschel- oder Glimmentladungen

1) Wesendonck, Wied. Ann. **30.** p. 47. 1887.

2) Wesendonck, Naturw. Rundschau Nr. 37. Extrabeilage. 1887.

3) Wesendonck, Wied. Ann. **30.** p. 43. 1887; **31.** p. 303 u. 319. 1887. Beibl. **13.** p. 196. 1889.

4) Paschen, Wied. Ann. **37.** p. 76. 1889.

5) Wesendonck, Naturw. Rundsch. l. c. p. 301.

6) Riess, Reibungselectricität. **1.** p. 276. § 278 (siehe auch § 282 desselben Werkes.)

zwischen den Electroden auftraten, und sonst Electricitätsverluste möglichst vermieden waren. Eine gewisse Spannungsdifferenz kann übrigens leicht schon durch die Verschiedenheit des Spitzenlichtes, das so auffallend zwischen den Scheiben und Kämmen der Maschine sich zeigt, eingeführt werden. Wenn auch nur der Rhythmus[1]) in der Zufuhr der Electricität zu den Electroden dabei geändert wird, kann bei einigermassen merklichen Stromschwankungen des Electrometers, welches ja eine Art Mittelwerth anzeigt, etwas verschiedene Einstellungen annehmen. Bei Isolirung nur einer Electrode und Ableitung der anderen ist es wohl möglich, dass, wenn erstere negativ ist, also das Spitzenlicht an der Scheibe positiv, die Spannung einen kleineren Betrag annimmt, als bei positiver isolirter Electrode. Denn die Spannung einer Electrode steigt so lange an, als noch entgegengesetzte Electricität aus den Spitzen zur Scheibe übergehen kann. Wenn positive Electricität auszutreten hat, so kann der Gleichgewichtszustand bei etwas geringerem Potential ceteris paribus eintreten, weil die positive Electricität einer grösseren Spannungsdifferenz zwischen Scheibe und Spitze zum Austreten bedarf. Es lässt sich aber schwer sagen, wie weit man von einem ceteris paribus bei der gegenseitigen Beeinflussung der Vorgänge an einer Influenzmaschine im strengen Sinne sprechen darf, und ich bin nicht im Stande, den Einfluss der Verschiedenheiten des Spitzenlichtes, der übrigens auch recht variabel sein dürfte, genau anzugeben für den bei den Influenzmaschinen realisirten Fall. Meine Versuche haben mir, wie gesagt, keinerlei ausgesprochene polare Differenz ergeben. Wohl aber könnte eine solche durch das absolute Electrometer des Hrn. Wächter hineingebracht worden sein, wenn nämlich an der isolirten Platte desselben ein Glimmen[2]) eintritt. Dann würde eben eine

---

1) Bekanntlich ist der Strom, den eine Influenzmaschine liefert, wohl stets etwas discontinuirlich oder inconstant, s. Wiedemann, Electr. 2. p. 233.

2) Es ist hier unter Glimmen jedes ruhige, senkrecht zur Electrodenoberfläche weniger ausgedehnte Licht gemeint, nicht speciell etwa das Glimmen, wie es z. B. Lehmann definirt. (Vgl. p. 476 Zeile 10—12 von oben.)

grössere Menge negativer Electricität nach bekannten Gesetzen zu dem abgeleiteten Schutzring, resp. sonstigen mit der Erde verbundenen Theilen übergehen und so ein niedereres negatives Potential zur Folge haben, als bei positiver Ladung. Ferner würde durch das bei kleinen Spannungen sich schon zeigende negative Glimmen die Funkenbildung erleichtert werden, während das viel geringere oder gar nicht vorhandene positive Leuchten unter solchen Umständen von weniger oder keinem Einfluss sein kann. So erklärte sich denn das p. 468—470 beschriebene von dem Hrn. Verfasser übrigens selbst als etwas unsicher angegebene Experiment.

Bei dem darauf folgenden Versuch dürften dagegen Büschel-, resp. Glimmlichtbildungen und deren Wirkungen an der ganz kleinen der Platte gegenüberstehenden Kugel den Unterschied erklären.[1]) Ich habe in ähnlichen Fällen mit dem Galvanometer keinen polaren Unterschied in den entladenen Mengen, selbst nicht bei der Combination Spitze-Platte gefunden.[2]) Auch der von Jaumann neuerdings hervorgehobene Einfluss der Potentialschwankungen[3]) ist nach bei anderer Gelegenheit angestellten Versuchen nicht von Einfluss auf meine Spannungsmessungen gewesen. Die Deformationen des Dielectricums, die bekanntlich bei der Ladung von Leitern eintreten, mögen bei schnellem Spannungswechsel ein Lostrennen der absorbirten, den Leitern anliegenden Schichten des Gases bewirken und so die Bildung einer Leuchterscheinung herbeiführen, die ihrerseits wieder den Funken einleitet. Bei langsamer Ladung würde dagegen ein solches Losreissen adsorbirter Gasschichten nicht oder weniger stark erfolgen, da sich dieselben alsdann nur allmählich deformiren, wobei sie bekanntlich einem Zer- und Abreissen weniger ausgesetzt sind.

Ich bin natürlich weit entfernt von dem Glauben, hiermit alle Artunterschiede, die sich der Beobachtung darbie-

---

1) Fraglich wäre auch, ob nicht bei dem Spiraldraht des Riess'schen Luftthermometers Gasentladungen zwischen den Windungen übergehen können.

2) Siehe die Mittheilung in der Naturw. Rundsch. u. Beibl. 13. p. 194. 1889.

3) Jaumann, Wien. Ber. 97. II. Abth. p. 765. 1888.

ten, erklären zu können. Aber es will mir doch scheinen, als ob besagte Differenzen sich jedenfalls wesentlich auf die Büschel- und Glimmentladungen und dergl. beschränken, resp. durch deren Auftreten im Vereine mit anderen Vorgängen diese letzteren als scheinbar polar verschiedene erscheinen lassen. Nach neueren Untersuchungen hängt das Funkenpotential wesentlich von der Zahl der Molecüle in der Funkenstrecke ab, der Einfluss der Contactwirkungen zwischen Gas und Electrode verschwindet dagegen, während er bei der Bildung von Büscheln und Glimmen eine bedeutende Rolle spielt. Ich hoffe, demnächst hierauf zurückkommen zu können bei der Beschreibung von Versuchen über Spitzenausstreuung. Die eben dargelegte Auffassung bestätigt, wie mir scheint, folgender leicht anzustellende Versuch. Der eine Pol eines grösseren Inductoriums wurde mit einem isolirt aufgestellten Metallstäbchen verbunden, dessen unteres Ende eine Messingkugel trug. Der andere Pol communicirte mit einer zur Gasleitung abgeleiteten Messingplatte. Unter gewöhnlichen Umständen war die Funkenbildung nahe gleich, mochte die Kugel für den Oeffnungsstrom Anode oder Kathode sein, im letzteren Falle schien sie eine Spur leichter eintreten zu können. Ueberzog man nun den vorderen, der Platte zugewendeten Theil mit sogenanntem Broncelack, den man vor den Versuchen antrocknen liess, so zeigte sich stark entwickeltes negatives Licht an der Kugel, und die Funkenbildung war bei negativer Ladung sehr erleichtert. Bei der Anode zeigte sich kein solcher Effect, aber auch kein Glimmen oder Büschel. Das Lackiren begünstigt in hohem Grade das Auftreten negativer Büschel[1]), wovon man sich leicht bei einer Influenzmaschine überzeugen kann. Entfernt man z. B. von der Anode einer solchen die Kugel, so hat man unter gewöhnlichen Umständen an dem zugespitzten positiven Pol einen schönen Büschel, die Kathodenkugel ist dagegen dunkel oder mit einem Lichtschimmer überzogen. Ist letztere aber lackirt, so glimmt die Anodenspitze nur, an der negativ electrisirten

1) Aehnliches fand Lehmann bei befetteten Stäben. Molecularphysik. 2. p. 302.

Kugel zeigen sich ein oder mehrere Büschel. Wurde die Kugel bei dem Versuche mit dem Inductorium abgeschraubt, sodass jetzt das blosse Ende des Stäbchens der Platte gegenüberstand, so bildeten sich bei einer gewissen Entfernung, wenn jenes Ende Anode war, ein oder mehrere lange Büschellichtstrahlen, innerhalb welcher bei weiterer Annäherung an die Platte Funken auftraten, lange bevor die negative Electricität ceteris paribus solche erzeugen konnte. Auch gab bald der eine, bald der andere Büschelstrahl zu dem Funken Veranlassung, sodass dieser unruhig hin und her flackerte, im Gegensatze zu negativen Funken. Das Stäbchen mit oder ohne Kugel blieb bei diesen Versuchen stets mit demselben Pole des Inductoriums in Verbindung, und man commutirte den primären Strom.

VI. *Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. L. Grunmach: Ueber das galvanische Leitungsvermögen des starren Quecksilbers*[1]; *von C. L. Weber.*[2]

Gegen das von mir eingeschlagene Verfahren, den Temperaturcoëfficienten des galvanischen Leitungswiderstandes zu bestimmen, werden in der oben angeführten Abhandlung Einwände erhoben. Ich erlaube mir, dieselben mit folgender Begründung zurückzuweisen: Das von mir benutzte Rechnungsverfahren gestattet eine einfache geometrische Interpretation. Es sei der Verlauf des Widerstandes in seiner Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt durch eine Curve, deren Abscissenaxe die Temperaturscala ist; so werden zwei Punkte der Curve, entsprechend den Temperaturen t und T durch eine Gerade verbunden; deren Gleichung ist sowohl durch die Form $W = \text{Const.}\,(1 + \alpha T)$ als auch

1) L. Grunmach, Wied. Ann. **37.** p. 508. 1889. Vgl. auch **25.** p. 245. 1885; **35.** p. 764. 1888; **36.** p. 587. 1889.

2) Nach nunmehr erfolgter Replik und Duplik erachtet die Redaction in üblicher Weise diese Polemik hiermit als abgeschlossen. Die Red.

durch $w = \text{Const.}\,(1 + \alpha t)$ ausgedrückt; man bestimmt die Neigung dieser Geraden gegen die Abscissenaxe, indem man die unbekannte Constante eliminirt. Die Tangente dieses Neigungswinkels betrachte ich als Temperaturcoëfficient zwischen den Temperaturen t und T. — Man kann die beiden Punkte beliebig nahe zusammenrücken lassen, dann wird die fragliche Gerade eine Tangente an die Widerstandscurve. Wiederholt man dies Verfahren für eine grössere Anzahl von Punktpaaren, so erhält man die Neigung der Curve an den verschiedenen Stellen ihres Verlaufs, somit jede vorhandene Veränderlichkeit des Temperaturcoëfficienten mit der Temperatur. Dieses Verfahren ist das allgemein gebräuchliche und offenbar von jeder willkürlichen Voraussetzung frei. Praktisch wird man die einzelnen Punktpaare nicht in unendlich kleinen Abständen wählen können; man bestimmt daher thatsächlich eine Schaar von Sehnen an die Curve, statt einer Schaar von Tangenten.

Die von Hrn. Grunmach vorgezogene Methode ist factisch blos eine abkürzende Annäherung an dieses vom geometrischen und physikalischen Standpunkte aus allein richtige Verfahren, welche Annäherung ihre volle Berechtigung hat, solange sprungweise Aenderungen ausgeschlossen sind; nur unter dieser Voraussetzung wird sie in der Metrologie gebraucht. Treten Unstetigkeiten ein, wie z. B. bei Aenderung des Aggregatzustandes, so kann sie wohl in einem einzelnen Fall dazu dienen, sich ein ungefähres Bild vom Verlauf der Vorgänge zu verschaffen[1]; sie wird aber nie allgemein vergleichbare Werthe liefern, worauf schon W. v. Siemens bei ihrem Gebrauch ausdrücklich aufmerksam macht.[2] Im vorliegenden Falle ist aber letztere Forderung unabweisbar, da es sich darum handelt, die Richtigkeit der Clausius'schen Vermuthung zu prüfen.

Es ist leicht, zu zeigen, dass die von Hrn. Grunmach vertheidigte Methode, wenn sie kritiklos angewandt wird, zu

1) In diesem Sinne habe ich auch ihre gelegentliche Anwendung durch W. v. Siemens. Pogg. Ann. 113. p. 100. 1861, aufgefasst.

2) l. c. p. 101 steht nämlich: „. . . doch fehlt einem solchen Vergleiche die *bestimmte Grundlage*, da das Quecksilber bei 0° flüssig ist . . . etc.“

irrigen Resultaten führen muss. Man denke sich z. B. die Aufgabe gestellt: den thermischen Ausdehnungscoëfficienten des Aetherdampfes etwa bei 100° zu untersuchen. Zu welchem Resultat würde man kommen, wenn man die dem Temperaturintervall von 1°, etwa zwischen 99 und 100° entsprechende Volumenänderung dividiren wollte durch das Volumen, welches dieselbe Dampfmenge in flüssigem Zustande als Aether bei etwa 0° einnimmt.

Die neuen Messungen des Hrn. Grunmach liefern den strickten Nachweis, dass meine Einwände gegen seine früheren Resultate vollständig begründet waren.[1] Der von mir in erster Linie angezweifelte Betrag der Widerstandsänderung beim Schmelzen erfährt durch die wiederholte Messung eine Correctur von 1,5 auf 2,5; d. h. um mehr als 60 Proc. der in Frage gestellten Grösse. Dieser enormen Abweichung, welche zwei Versuchsreihen desselben Beobachters in ihren Mittelwerthen aufweisen, steht gegenüber eine Uebereinstimmung bis auf $^3/_4$ Proc. in den Resultaten von Cailletet und Bouty einerseits und von mir andererseits, wie sie sich aus den Zahlen 4,08 und 4,11 berechnet.[2]

Offenbar ist die von mir vermuthete Fehlerquelle bei den neuen Versuchen des Hrn. Grunmach weniger wirksam gewesen, daher hat sich auch das Resultat dem unseren erheblich genähert. Das gleiche gilt von den Temperaturcoëfficienten. Ich habe mir erlaubt, auch die neuen Resultate theilweise umzurechnen, und aus der ersten Beobachtungsreihe folgende Mittelwerthe der Temperaturen und der dem Widerstand proportionalen Zahlen gebildet:

Temperatur	50,5	48,5	46,25	44,5	42,37	41,25
Widerstand × Constant	0,26829	0,26984	0,27185	0,27416	0,27771	0,27983.

Nach dem gewöhnlich benutzten Verfahren berechnen sich hieraus durch Combination von (1) mit (4), (2) mit (5) etc. die Temperaturcoëfficienten:

0,0031 0,0038 0,0046 Mittel: **0,0038.**

1) Vgl. auch La lumière éléctrique. **30.** p. 530. 1888.

2) C. L. Weber, Wied. Ann. **36.** p. 589. 1889.

Ebenso finde ich aus der zweiten Reihe:

Temperatur	80,63	70,29	59,20	49,28	42,28
Widerstand × Const.	0,32911	0,33851	0,34869	0,36039	0,36999
Hieraus die Temperaturcoëfficienten	zw. 80 u. 70°	70 u. 60°	60 u. 50°	49 u. 42°	
	0,0023	0,0023	0,0028	0,0032.	

Wie man sieht, sind die so berechneten Temperaturcoëfficienten gar nicht so sehr weit von dem bekannten Werth 1/273 = 0,0037 entfernt; zum mindesten sind sie schon alle von derselben Grössenordnung, während die in der früheren Untersuchung angegebenen zwischen 4.10^{-4} und 23.10^{-4} geschwankt hatten. Ich glaube, dass man schon bei Betrachtung dieser neu berechneten Zahlen, unter Berücksichtigung der Schwierigkeit der Versuche, es für wahrscheinlich halten wird, dass das Quecksilber sich den anderen Metallen anschliesst. Wenn man zugibt, dass die obigen Zahlen noch einiger Verbesserung fähig sind, dann würde die ganze Meinungsverschiedenheit zwischen Hrn. Grunmach und mir schliesslich hinauskommen auf eine verschiedene Berechnung und Auslegung von Versuchsergebnissen, die im wesentlichen gar nicht so sehr verschieden sind.

Würde man sich der von mir gewählten Berechnungsweise und Auffassung anschliessen, so würde aus den Versuchen von Cailletet und Bouty und von mir mit Sicherheit, aus denen des Hrn. Grunmach wenigstens mit Wahrscheinlichkeit zu folgern sein, dass die von Clausius ausgesprochene Vermuthung auch für das Quecksilber Geltung hat, in Uebereinstimmung mit der von W. v. Siemens im Jahre 1861 geäusserten Ansicht. Würde man der Auffassung des Hrn. Grunmach folgen, so wäre jene Ansicht des Hrn. W. v. Siemens als nicht bestätigt zu erachten.

München, Phys. Inst. d. k. techn. Hochschule.

VII. *Bestimmung der Potentialdifferenzen, welche zu einer Funkenbildung in Luft zwischen verschiedenen Electrodenarten erforderlich sind;*

von J. Freyberg.

(Hierzu Taf. III Fig. 1—6.)

Einleitung.

Von den bereits vorliegenden Untersuchungen über den Gegenstand dieser Arbeit sind die älteren ausnahmslos mit dem absoluten Electrometer von Thomson, diejenigen aus neuerer Zeit mehrfach mit einem geaichten Righi'schen Reflexionselectrometer ausgeführt worden.[1]) Die Ergebnisse dieser Arbeiten weichen nicht unerheblich voneinander ab.[2])

Die vorliegende Experimentaluntersuchung hatte den Zweck, durch anderweitige Versuche nach einem von dem früher angewendeten verschiedenen Verfahren eine neue Bestimmung der Potentialwerthe vorzunehmen, und zwar für Funkenentladungen zwischen verschiedenen Electrodenpaaren und für Schlagweiten, wie solche mit den gewöhnlichen experimentellen Hülfsmitteln erreicht werden. Das Ziel der Arbeit bildete in der Hauptsache die Aufstellung einer Tabelle, aus welcher für eine bestimmte Schlagweite zwischen Electroden von gebräuchlicher Form und Dimension die zur Entstehung eines Funkens erforderliche Potentialdifferenz direct entnommen werden kann. Der Nutzen einer solchen möglichst vollständigen und zuverlässigen Zahlenzusammenstellung liegt auf der Hand.

Meinem hochverehrten Lehrer und Vorgesetzten, Hrn. Geh. Hofrath Prof. Dr. A. Toepler, auf dessen Wunsch ich diese Experimentaluntersuchung ausführte, bleibe ich für

---

1) Wiedemann's Lehre von der Electricität enthält eine kritische Zusammenstellung dieser Untersuchungen im Bd. IV, p. 649 und in den Nachträgen auf p. 1273 u. 1339. An Arbeiten, die nach Abschluss (Juni 1888) der vorliegenden erschienen, sind noch zu erwähnen: Liebig, Phil. Mag. (5) 24. p. 106. 1887. Jaumann, Wien. Ber. II. Abth. 97. p. 765. 1888. Paschen, Wied. Ann. 37. p. 69. 1889.

2) Eine Erklärung hierfür enthält die bereits citirte Arbeit von G. Jaumann.

die hierbei, wie in der ganzen Zeit unseres Zusammenarbeitens empfangene Anregung und Förderung zu grossem Danke verpflichtet.

I. Die Methode der Bestimmung.

Stehen zwei isolirte Electroden mit den Belegungen eines Condensators mit grosser Oberfläche in Verbindung, so kann die auf den Electroden durch eine entsprechende Condensatorladung erzeugte und zu einem Funken Anlass gebende Potentialdifferenz $V_1 - V_2$ als proportional mit der electrischen Ladungsmenge angesehen, ihr Werth demnach aus der Kenntniss der Ladung Q und der Condensatorcapacität $\varkappa$ nach der Beziehung:

$$V_1 - V_2 = \frac{Q}{\varkappa}$$

indirect hergeleitet werden. Die Grössen Q und $\varkappa$ lassen sich experimentell nach verschiedenen Methoden ermitteln; in der vorliegenden Arbeit ist dies auf galvanischem Wege geschehen.

P. Riess und insbesondere A. v. Oettingen haben bewiesen, dass mit Hülfe eines Galvanometers die Ladung eines Condensators bestimmt werden kann, wie auch der Schliessungsbogen beschaffen, welcher Art also die Entladung auch sein mag. Ein zu solchen Bestimmungen geeignetes Galvanometer muss einmal hinreichend isolirte Windungen besitzen, sodass ein Uebergang der Electricität zwischen denselben ausgeschlossen ist, sodann muss es eine genügend grosse Schwingungsdauer haben, damit die Dauer der vorkommenden Entladungen ohne Einfluss, und ein sicheres Ablesen der Ausschläge überhaupt möglich ist. Mit geeigneten Windungen versehene ballistische Galvanometer eignen sich hiernach besonders zu dergleichen Messungen.

Bedeutet für ein gedämpftes Galvanometer:

C den Reductionsfactor,

T die Schwingungsdauer,

λ das natürliche logarithmische Decrement,

δ das Dämpfungsverhältniss,

α den Ausschlag der Magnetnadel, welcher bei der Entladung einer Electricitätsmenge Q beobachtet wird (gemessen

als Scalenausschlag n, getheilt durch den doppelten Scalenabstand a).

so ist:
$$Q = C\,T\,\frac{e^{\frac{\lambda}{\pi}\,\mathrm{arc\,tg}\,\frac{\pi}{\lambda}}}{\sqrt{\pi^2+\lambda^2}}\,.\,\alpha.$$

Bei einer Dämpfung von wenigen Procenten kann mit genügender Genauigkeit gesetzt werden:
$$Q = \frac{C\,T}{\pi}\left(1+\frac{\lambda}{2}\right)\alpha = \frac{C\,T\sqrt{\delta}}{\pi}\,.\,\alpha.$$

Die Absolutbestimmung der Electricitätsmenge Q setzt also ausser der Beobachtung des Ausschlages α die experimentelle Bestimmung der für das benutzte Galvanometer geltenden Constanten C, T und δ voraus. Man erhält die Electricitätsmenge in Coulombs, wenn man den Reductionsfactor in Ampères und die Schwingungsdauer in Secunden misst.

Nach Zusammenfassung der Constanten in obiger Formel ergibt sich die für Messung verschiedener Electricitätsmengen vermittelst desselben Instruments bequeme Form:
$$Q = \frac{C\,T\sqrt{\delta}}{2\,\pi\,a}\,.\,n = k\,.\,n,$$
wobei in der Constanten k der Scalenabstand a in derselben Einheit wie der Scalenausschlag n einzuführen ist.

Auf eine derartige Absolutbestimmung einer Electricitätsmenge kommt es auch bei der zur Auswerthung der Condensatorcapacität $\varkappa$ verwendeten Methode hinaus. Die Ermittelung der gesuchten Potentialdifferenzen geschieht somit nach einer galvanometrischen Methode.

Von der gesammten, einem Condensator bei dessen Ladung zugeführten Electricitätsmenge verschwindet infolge der Absorptions- und Leitungsfähigkeit des Dielectricums ein Theil zeitweilig oder dauernd. Der andere Theil der Ladung bewirkt die zu einer Funkenbildung zwischen bestimmten Electroden erforderliche Potentialdifferenz der Condensatorbelege. Nur diese letztere Menge, die im Augenblick der Funkenentladung „disponible Ladung“ Q ist zu messen.[1]) Dieselbe setzt sich zusammen aus der im Funken übergehenden Menge q_1 und der Grösse des unmittelbar nach der

1) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. **91.** p. 64. 1854.

Funkenentladung im Condensator enthaltenen „Entladungsrückstandes“ q_2. — Aus verschiedenen Gründen erfolgte die Messung von q_1 und q_2 in zwei getrennten Schliessungskreisen durch je ein Galvanometer, also in ähnlicher Weise, wie A. v. Oettingen bei der von ihm unternommenen Prüfung des Schlagweitengesetzes verfuhr.[1])

Die beiden Schliessungskreise wurden, den mir zur Verfügung stehenden Galvanometern entsprechend, geeignet hergestellt. Die im Funken übergehende Menge q_1 sollte gering sein; der Eintritt der Funkenentladung und damit der Beginn der Ablenkung des im ersten Schliessungsbogen eingeschalteten Galvanometers sollte nur das Signal zu der möglichst rasch darauf folgenden Entladung des grösseren Antheiles q_2 geben. Da nun die Schlagweite von der Beschaffenheit des Schliessungsbogens nicht beeinflusst wird, und die Einwirkung auf das Galvanometer nur von der entladenen Electricitätsmenge abhängt, so konnte obigen Anforderungen leicht genügt werden. Durch Einschaltung eines beträchtlichen Flüssigkeitswiderstandes in den Funkenentladungskreis wurde die Menge q_2 möglichst vergrössert; zur Messung des kleinen Antheils q_1 fand das empfindlichere der beiden Galvanometer Verwendung.

In dem Umstande, dass die Messung von q_1 und q_2 nicht gleichzeitig im Augenblick der Funkenbildung vorgenommen wird, liegt ein Mangel der Methode. In der zwischen dem Auftreten des Funkens und der Entladung von q_2 verstreichenden Zeit verschwindet durch Rückstandsbildung ein gewisser Theil von q_2 und geht für dessen Messung verloren, weshalb der Ausschlag n_2 etwas zu klein ausfallen wird. Die Grösse des verlorenen Antheils hängt ausser von der verstrichenen Zeit vornehmlich von der Beschaffenheit der Versuchsbatterie ab; derselbe kann experimentell bestimmt werden, um durch eine Correction den richtigen Werth von n_2 herleiten zu können. Bei vielfach wiederholter Ausführung der Entladungsbeobachtungen lässt sich der Einfluss des erwähnten Mangels durch rasches Operiren — das bei der Verwendung von zwei Galvanometern, die beide aus der

1) A. v. Oettingen, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 275. 1874.

Ruhelage abgelenkt werden, möglich ist — bis auf ein Minimum bringen, sodass im Hinblick auf die bei Messung statischer Electricitätsmengen auftretenden Schwankungen von einer Correction der Ausschläge n_2 zumeist abgesehen werden kann.

Aus den nach der erläuterten Methode bestimmten Electricitätsmengen:

$$Q = q_1 + q_2 = k_1 n_1 + k_2 n_2$$

und der nach bekanntem Verfahren[1]) ermittelten Capacität x der Versuchsbatterie ist dann die einer bestimmten Schlagweite entsprechende Potentialdifferenz zu berechnen.

II. Versuchsanordnung zur Messung von Electricitätsmengen.

Die allgemeine Versuchsanordnung hierzu zeigt schematisch Fig. 1. Es bedeutet darin B den Condensator, und zwar eine Leydener Batterie, deren Belegungen durch zwei Schliessungskreise untereinander verbunden sind. In dem einen derselben war ein Funkenmikrometer F, ein Widerstand W_1 und ein Galvanometer G_1, im anderen eine Entladevorrichtung E und gleichfalls ein grosser Widerstand W_2 und ein Galvanometer G_2 eingeschaltet. Die Versuchsbatterie war vor Bestrahlung durch Licht geschützt und verblieb während der ganzen Benutzungszeit am nämlichen Aufstellungsorte. Die isolirte innere Belegung stand mit dem einen Pol P einer Electrisirmaschine M in Verbindung. Durch einen dazwischen geschalteten Fallapparat U war die Möglichkeit gegeben, den die Batterie ladenden Maschinenstrom sofort unterbrechen zu können, wodurch dann gleichzeitig die Maschine in sich geschlossen wurde.

Auf vorzügliche Isolation der ganzen Aufstellung, insbesondere der bis zu den Galvanometern führenden Theile der Entladungskreise war besondere Sorgfalt verwendet worden. Es war im Dunkeln keine electrische Ausstrahlung wahrnehmbar, als die Versuchsbatterie zu den höchsten vorkommenden Potentialen geladen wurde.

Ueber die in der Versuchsaufstellung verwendeten Hülfsapparate sei Folgendes bemerkt.

---

1) Siehe F. Kohlrausch's Leitfaden der prakt. Phys. Art. 86.

Die Versuchsbatterie. Dieselbe war eine neue Form Leydener Batterien und in der nachfolgend beschriebenen Weise nach Angabe von Prof. Toepler bereits im Jahre 1880 angefertigt worden. Fig. 2 gibt von einer solchen Toepler'schen Schachtel- oder Cylinderbatterie ein Bild. Dieselbe besteht gewöhnlich aus acht ineinander stehenden cylindrischen Glasgefässen von gleicher Höhe, aber abnehmendem Durchmesser. Jedes einzelne dieser Batteriegläser ist wie eine gewöhnliche Leydener Flasche mit Stanniol belegt. Bei der Zusammensetzung einer solchen Batterie kommt die innere Belegung eines Batterieglases mit der äusseren des nächst engeren durch die Bodenbelegung in Berührung. Auf diese Weise entstehen zusammenhängende Belegflächen, welche durch alternirende Verbindung aufeinanderfolgender Belege zu zwei Gruppen vereinigt werden. Drähte mit gut isolirender Hülle zwischen aufeinanderfolgende Batteriegläser eingeführt, vermitteln den Contact unter den zu einer Gruppe gehörigen Belegen, und zwar empfiehlt es sich, diese Drähte an ihren unteren Enden zur Erzielung einer zuverlässigen Berührung mit federnden Blechstreifen, oder besser noch mit Pinseln aus silberumsponnenen Fäden, die bis auf die Flaschenböden reichen, zu versehen. Die oberen Enden zusammengehöriger Zuleitungsdrähte werden etwas über den Flaschenrändern durch Zusammendrehen verbunden und mit kugelförmigen Conductoren passend abgeschlossen. Letztere gestatten, durch Ansatzstücke und Klemmschrauben eine bequeme Verbindung der beiden Batteriebelegungen mit Zuleitungen von aussen her. Die ineinandergesetzten Batteriegläser stehen in einem hölzernen Untersatz, dessen innerer, mit Stanniol belegter Boden Contact mit einer aussen befindlichen Klemmschraube besitzt.

Diese Art Leydener Batterie hat den grossen Vortheil, dass sie bei verhältnissmässig beträchtlicher Capacität nur sehr wenig Raum beansprucht, daher auch vor Bestaubung leicht zu bewahren ist. — Wie nebenbei bemerkt sein mag, hat eine solche Schachtelbatterie eine etwas kleinere Capacität als bei einer Hintereinanderschaltung in der gewöhnlichen Weise.

Bei der hier benutzten Schachtelbatterie besass das

weiteste Glas 20 cm, das engste 10 cm Durchmesser; die Höhe der Belegungen betrug 40 cm bei einer Gesammthöhe der Gläser von ca. 60 cm. Dieser Condensator hat 1,7 qm einseitige Belegung und bedeckt, im zugehörigen Untersatz stehend, weniger als $^1/_{16}$ qm Bodenfläche. Das Gewicht der Batterie betrug 13 kg. Derartige Toepler'sche Schachtelbatterien werden in dem mechanischen Institute von O. Leuner am Polytechnikum in Dresden hergestellt.

Die Spiegelgalvanometer G_1 und G_2. Das im Funkenentladungskreise verwendete Galvanometer G_1 war ein Instrument alter Construction, fast ungedämpft. Nach Verwendung eines Multiplicators mit geeigneten Windungen von insgesammt 6,5 Ohm Widerstand und Anbringung einer schwachen Luftdämpfung nach Toepler'schem System wurde das Galvanometer recht brauchbar. Die Luftdämpfung zeigte sich über Erwarten constant und genügend für die beabsichtigte Verwendung. G_2 war Wiedemann'scher Construction. Die Galvanometerrollen waren in einfacher Weise geeignet hergestellt worden. Auf hölzernen Führungsschlitten befestigte Elementengläser mittlerer Grösse waren aussen und innen mit je einer Windungslage von 0,7 mm starkem Kupferdraht versehen worden. Letzterer besass eine Kautschukhülle und war ausserdem in Paraffin eingebettet. Der Widerstand einer Rolle betrug 1,2 Ohm.

Für die Constanten der Galvanometer fand sich im Mittel:

Reductionsfactor	$C_1 = 0{,}00137$	Amp.	$C_2 = 0{,}0116$	Amp.
Schwingungsdauer	$T_1 = 7{,}04$	Sec.	$T_2 = 4{,}45$	Sec.
Dämpfungsverhältnsis	$\delta_1 = 1{,}225$		$\delta_2 = 1{,}313$.	

Der Abstand zwischen Spiegel und Scala betrug je 1800 mm; die Ablesung der Ausschläge fand vom nämlichen Standpunkte des Beobachters aus statt. Aus den vorstehenden Zahlen ergibt sich: $k_1 = 94 \,.\, 10^{-8}$ und $k_2 = 523 \,.\, 10^{-8}$.

Das Funkenmikrometer F gestattete, die Schlagweite bis auf $^1/_{10}$ mm zu messen. Um auch die kleinste einzustellende Funkenstrecke — das war 1 mm — wenigstens bis auf 1 Proc. zuverlässig messen zu können, wurde ein Mikroskop mit Mikrometer verwendet. Bei Einstellung der Schlagweiten wurde die Berührung der Electroden stets mit Hülfe

von Galvanoskop und Element electrisch constatirt. Die verwendeten Electroden waren messingene Kugeln, Spitzen und Platten. Kleine Kugeln und die Spitzen sassen an entsprechend dünnen Zuleitungen.

Die Widerstände. U-förmig gebogene Röhren mit Wasser oder verdünnter Kupfervitriollösung gefüllt, bildeten die Flüssigkeitswiderstände W_1 und W_2, deren Grösse 30000, bezw. 3000 Ohms betrug. Durch die Einschaltung dieser Widerstände wurde eine zweckmässige Vertheilung der Electricitätsmengen q_1 und q_2 erreicht, und die Gefahr einer Durchdringung der Galvanometerwindungen, der Veränderung des Nadelmagnetismus, wie der Corrosion der Electroden durch die Entladungsfunken am Funkenmesser, beseitigt.

Zu der Entladevorrichtung E hatte ein Riess'scher Entlader, als Unterbrechungsapparat U eine alte Cuthbertson'sche Wage Verwendung gefunden. Beide Vorrichtungen konnten vom Sitze des Beobachters aus gehandhabt werden.

Die Electricitätsquelle. Die Ladung der Versuchsbatterie wurde durch eine Toepler'sche Influenzmaschine mit zwanzig rotirenden Scheiben bewirkt. Diese Maschine wurde durch einen kleinen Wassermotor (von Schmid in Zürich) bewegt. Die Regulirung der dem Motor in einem gewöhnlichen Druckschlauch zufliessenden Wassermenge konnte vom Sitze des Beobachters aus leicht bewirkt und somit ein sehr gleichmässiger Gang der Influenzmaschine erzielt werden.

Zur Ausführung der Beobachtungen vorliegender Arbeit ist diese Maschine in Summa ungefähr 60 Stunden ohne jede Betriebsstörung benutzt worden.

Unter Benutzung der vorbeschriebenen Versuchsaufstellung gestaltete sich der Gang der Entladungsbeobachtungen folgendermassen. Nach Einstellung der Schlagweite am Funkenmesser wurde durch den Wassermotor die Influenzmaschine in gleichmässige Rotation versetzt, alsdann die Verbindung zwischen der ladenden Maschine und der inneren Batteriebelegung hergestellt und im Augenblicke der Funkenbildung zwischen den Electroden unterbrochen. Nach Ablesung des Ausschlags n_1 wurde sogleich durch Abziehen der Fallvorrichtung E der Entladungsrückstand q_2 durch das

Galvanometer G_2 entladen und der Ausschlag n_2 bestimmt. Der metallische Contact bei der Entladung von q_2 währte nur ganz kurze Zeit, um nur q_2, nicht auch die als „wiederauftretender Rückstand" aus dem Dielectricum kommende Ladungsmenge zu messen. Die zwischen dem Auftreten des Funkens und der Entladung von q_2 verstrichene Zeit betrug durchschnittlich 7 Secunden.

Nach Einstellung der Galvanometer in ihre Ruhelage konnte zu einer Wiederholung der Beobachtung geschritten werden.

Beobachtungen.

Dieselben beziehen sich im wesentlichen auf Messungen von Electricitätsmengen unter Verwendung der vorbeschriebenen Versuchsanordnung. Vorangestellt sind die zur Capacitätsauswerthung der verwendeten Leydener Batterie nothwendigen Daten. Zahlreiche Beobachtungen, welche ausgeführt waren, um über die Güte und Verwendbarkeit der Versuchsbatterie Aufschluss zu erhalten, namentlich hinsichtlich der Isolations- und Rückstandsverhältnisse, sind hier ganz weggelassen worden. Desgleichen wurde von der Wiedergabe verschiedener Hülfsbeobachtungen, wie der einfachen Bestimmung von Reductionsfactoren mit dem Silbervoltameter, der fortgesetzten Controle dieser Werthe durch ihre Vergleichung, der Prüfung der Proportionalität zwischen Ladungsmenge und Potentialdifferenz bei der Capacitätsbestimmung u. a. m., abgesehen.

Sämmtliche Beobachtungen wurden während der Wintersemester 1886/87 und 1887/88 im physikalischen Laboratorium des Königl. Polytechnikums zu Dresden ausgeführt, und zwar in einem Raume desselben, welcher recht gleichmässig warm erhalten werden konnte, dessen Luft jedoch etwas über normal trocken war.

III. Capacität der Versuchsbatterie.

Die wahre Capacität eines Condensators ist das Verhältniss seiner disponiblen Ladung zur Potentialdifferenz der Belegungen. Dieser hier in Betracht kommende Werth, der also die Capacität mit Ausschluss des Rückstandes misst,

kann somit durch Messung der in einem Stromstoss abfliessenden Electricitätsmenge unter gleichzeitiger Bestimmung der herrschenden Potentialdifferenz erhalten werden. Derartige Capacitätsbestimmungen werden unter Zuhülfenahme einer galvanischen Kette von bekannter electromotorischer Kraft E vermittelst des Galvanometers ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurden die Belege der Versuchsbatterie B durch zwei Schliessungskreise, welche bezw. die ladende Kette oder das Galvanometer enthielten, derart verbunden, dass nach erfolgter Ladung die disponible Menge Q sogleich durch das Galvanometer entladen werden konnte. Die gesuchte Capacität x ergibt sich alsdann nach der Beziehung $x = Q/E$ in Farads, wenn Q nach einer der Formeln auf p. 233 in Coulombs und E in Volts gemessen wird. — Die Gültigkeit der Proportionalität zwischen der Ladungsmenge und der Potentialdifferenz wurde für die benutzte Schachtelbatterie bis zu 50 Volts erwiesen.

Bestimmungen und einfache Controlen des Capacitätswerthes nach dieser Methode wurden bei der Wichtigkeit desselben während der Benutzungszeit ausgeführt.

Zur Ladung von B wurde stets eine grössere Anzahl (gewöhnlich vierzig Stück) Daniell'sche Elemente verwendet, welche nach den von Kittler gegebenen Vorschriften zusammengesetzt waren. Die electromotorische Kraft der ladenden Kette wurde mit einem Siemens'schen Torsionsgalvanometer gemessen. Das zur Beobachtung des Ausschlages bei Entladung der Batterie dienende Galvanometer besass ein astatisches System und einen Multiplicator mit 16000 Windungen in fünf getrennten Lagen, die in beliebiger Schaltung verwendet werden konnten. Um dieses Instrument zu charakterisiren, gebe ich die Mittel aus der mehrfachen Bestimmung der Constanten:

Reductionsfactor	$C = 456 \,.\, 10^{-7}$ Amp.
Schwingungsdauer	$T = 10{,}6$ Secunden.
Dämpfungsverhältniss	$\delta = 1{,}308$.

Der Reductionsfactor wurde vermittelst des Silbervoltameters, die Schwingungsdauer mit Hülfe eines Fuess'schen Chronographen bestimmt. Die Messung des Galvanometerausschlags bei Entladung der Batterie geschah selbst-

verständlich unter Commutation des Entladungsstromes. Zur Herbeiführung einer gewissen Gleichmässigkeit wurde die Ladungsdauer auf drei volle Minuten bemessen, die Entladung aber in sehr kurzer Zeit vorgenommen.

Fand in dieser Weise die Ladung der Schachtelbatterie mit vierzig Daniell'schen Elementen statt, so bewirkte die im ersten Stromstoss abfliessende Electricitätsmenge einen mittleren Ausschlag von 75,3 mm an der in 3030 mm Abstand vom Spiegel stehenden Scala. Mit Hülfe der angegebenen Galvanometerconstanten rechnet sich alsdann:

$$Q = 219 . 10^{-8} \text{ Coulomb.}$$

Drei vollständige, im Laufe der Benutzung der Batterie ausgeführte Capacitätsbestimmungen ergaben:

$x = 517 . 10^{-10}$ Farad
475 .
481 .

$x = 491 . 10^{-10}$ Farad $= 44\,200$ electrostat. Cap.-Einh.

IV. Entladungsmenge und Schlagweite zwischen verschiedenen Electroden.

Zu diesen Entladungsbeobachtungen fand die im Abschnitt II beschriebene Anordnung (p. 235) Verwendung. Die Versuchsbatterie wurde dabei stets positiv geladen und ihre äussere Belegung dauernd mit der Erde verbunden. Am Funkenmesser fanden stets zwei congruente Electroden Verwendung. Die zwischen einem solchen Electrodenpaare herzustellende Schlagweite wurde, von 0,1 cm beginnend, soweit wie thunlich vergrössert, und zwar vielfach bis eine Selbstentladung der Batterie über deren 20 cm breiten, unbelegten Rand hinweg auszubrechen drohte. Durch einige Vorversuche war die hierzu erforderliche Potentialdifferenz angenähert zu 45 000 Volts bestimmt worden. Die sämmtlichen bei den Entladungsbeobachtungen erzielten Potentialdifferenzen halten sich unter dieser Grenze, da Selbstentladungen der Batterie möglichst vermieden wurden. Nach einer solchen lag immerhin die Möglichkeit vor, dass durch den dabei auftretenden Funken eine Schmelzung an den Contactstellen zwischen den Stanniolbelegungen und Zuleitungsdrähten, und somit eine Aenderung der Batteriecapacität

stattgefunden haben konnte, was alsdann jedesmal eine Controle der Capacität erforderte.

Alle bei den Messungen eingetretenen Entladungen waren zufolge der Beschaffenheit des Schliessungsbogens verzögert.

Die Berechnung (vgl. p. 233, 235 und 237) der entladenen Electricitätsmengen in Coulombs aus den in Millimetern gemessenen, event. reducirten Scalenausschlägen n_1 und n_2 erfolgte nach der Formel:

$$Q = q_1 + q_2 = 94 \,.\, 10^{-8} \,.\, n_1 + 523 \,.\, 10^{-8} \,.\, n_2.$$

Die Entladungsmenge Q wurde für jedes Electrodenpaar und jede erreichte Schlagweite aus mehreren Beobachtungssätzen mit je sechs Einzelbeobachtungen hergeleitet. Diese Bestimmungen verlaufen je nach der am Funkenmesser verwendeten Electrodengattung verschieden.

a) Kugeln. — Dieselben waren sorgfältig aus Messing abgedreht und sehr gut polirt worden. Nur nach mehrmaligen Entladungen grosser Electricitätsmengen war an den Electroden ein Einfluss des verzögerten Entladungsfunkens bemerkbar; alsdann wurden frische Stellen der Kugeln einander gegenübergestellt. Angewendet wurden überhaupt Kugelelectroden von sechs verschiedenen Grössen, und zwar von 0,5, 0,75, 1, 2, 4 und 6 cm Durchmesser.

Einen aus der grossen Anzahl willkürlich herausgegriffenen Beobachtungssatz gibt die Tabelle 1 wieder. Dieselbe enthält in den ersten beiden Columnen die reducirten Galvanometerausschläge in Millimetern, sodann die daraus berechneten Electricitätsmengen in Coulombs mit 10^7 multiplicirt.

Tabelle 1.

Kugeln von 2 cm Durchm. Schlagweite = 0,7 cm.

Scalenausschlag		Electricitätsmenge		
n_1	n_2	$10^7 \,.\, q_1$	$10^7 \,.\, q_2$	$10^7 \,.\, Q$
125,0	180,5	1175	9440	10615
78,0	199,0	733	10408	11141
178,9	180,2	1681	9425	11106
191,8	174,7	1803	9137	10940
183,6	175,8	1726	9194	10920
184,3	179,2	1732	9372	11105
			Mittel:	10971

Die Scalenausschläge n_1 und n_2 lassen zur Genüge die ıftretenden Schwankungen, wie solche bei Versuchen mit ıtischer Electricität immer vorkommen, erkennen. Verılasst durch verschiedene Umstände und Zufälligkeiten, geht ›i der Entladung in der Funkenstrecke etwas mehr oder ›niger über, demzufolge auch der andere Entladungsbetrag q_2 rschieden gross ausfällt. Die gesammte Entladungsmenge wird dennoch angenähert constant. Im vorliegenden Be›achtungssatze macht die grösste Abweichung der einzelnen 'erthe für $10^7 . Q$ von ihrem Mittel $^1/_{30}$ desselben aus. Um esen Betrag schwanken die Einzelwerthe von Q bei allen rischen Kugelelectroden normal verlaufenden Entladungs›obachtungen. Die Mittel aus verschiedenen solchen Be›achtungssätzen stimmen natürlich besser überein. So er.ben z. B. vier, mit Kugeln von 6 cm Durchmesser bei 0,1 cm :hlagweite angestellte Beobachtungssätze für $10^7 . Q$ die 'erthe:

2212, 2193, 2260, 2240, Gesammtmittel: 2226.

Die grösste Abweichung der einzelnen Mittel vom gemmten beträgt hiernach $1^1/_2$ Proc. des letzteren.

Tabelle 2.

Kugeln von 6 cm Durchm. Schlagweite = 0,5 cm

Scalenausschlag		Electricitätsmenge		
n_1	n_2	$10^7 . q_1$	$10^7 . q_2$	$10^7 . Q$
329,4	93,7	3096	4901	7997
348,5	93,2	3276	4874	8150
344,0	91,2	3234	4770	8003
149,5	118,5	1405	6198	7603
150,9	114,0	1418	5966	7381
166,2	114,0	1562	5966	7524
138,8	120,1	1258	6281	7539

Einige mal trat während eines Beobachtungssatzes ohne .nächst erkennbare Ursache eine Anomalie ein. Es ändern sich plötzlich die Ausschläge n_1 und n_2 weit über die ›wöhnlich vorkommenden Schwankungen hinaus, blieben sdann aber in derselben Weise constant wie vorher. Ta›lle 2 zeigt einen solchen Beobachtungssatz, in dem nach ›r dritten Entladung eine derartige sprungweise Aenderung ntrat. Es wird die im Funken übergehende Menge nur

16*

etwa halb so gross als vorher; die andere Theilmenge q_2 wird zwar etwas grösser als zuvor, doch erreicht die Gesammtsumme Q nicht die Höhe wie bei den drei ersten Versuchen. Die Entladung fand demnach zuletzt bei einem niedrigeren Potential statt, was durch Anflug von Staub oder Fasern, welche als Spitzen wirkten, verursacht sein konnte. Dergleichen Beobachtungssätze haben keine weitere Verwerthung gefunden. Nach dem Eintritt einer solchen Abweichung wurden die Electroden abgenommen und nach sorgfältigem Reinigen zu neuen Versuchen verwendet, die alsdann wieder regelmässig vor sich gingen. — Dem gesammten Verlauf der Entladungsbeobachtungen für alle erreichten Schlagweiten bei Benutzung eines und desselben Electrodenpaares lässt die Tabelle 3 erkennen, und zwar für zwei verschieden grosse Kugelpaare.

Tabelle 3.

Schlagweite in cm	Kugeln von 1 cm Durchmesser					Kugeln von 6 cm Durchmesser				
	Scalenausschl.		Electricitätsmenge			Scalenausschl.		Electricitätsmenge		
d	n_1	n_2	$10^6.q_1$	$10^6.q_2$	$10^6.Q$	n_1	n_2	$10^6.q_1$	$10^6.q_2$	$10^6.Q$
0,1	39,2	36,7	37	192	229	30,8	37,0	29	194	223
0,2	129,0	66,1	121	346	467	54,0	64,2	51	336	387
0,3	91,2	93,3	86	488	574	85,2	83,1	80	435	515
0,4	84,0	116,0	79	607	686	200,6	83,6	189	438	626
0,5	119,4	136,3	112	713	825	232,4	110,2	218	587	805
0,6	136,5	156,2	128	817	945	204,5	143,5	192	751	943
0,7	131,1	173,4	123	907	1030	225,2	171,5	212	897	1109
0,8	274,8	168,5	258	881	1140	352,5	180,8	331	946	1277
0,9	279,3	185,4	263	970	1232	415,4	195,5	390	1022	1413
1,0	140,8	216,6	132	1133	1265	502,8	206,4	473	1079	1552
1,1	158,5	219,8	149	1150	1299	435,0	230,3	408	1204	1613
1,2	124,5	236,8	117	1238	1355	400,3	253,6	376	1326	1703
1,3	111,8	244,2	105	1277	1382	327,5	286,0	308	1496	1804
1,4	94,8	250,7	89	1311	1400	461,6	305,4	434	1597	2031
1,5	59,8	266,5	56	1394	1450					
1,6	52,1	280,3	49	1466	1515					
1,7	52,1	300,0	49	1569	1618					
1,8	44,4	316,4	42	1655	1697					
2,0	33,2	326,0	31	1705	1736					
2,2	32,4	332,1	30	1737	1767					
2,4	31,0	343,5	29	1797	1826					

Vorstehende Versuchsreihen lassen ein verschiedenes Verhalten erkennen, das aus ihrer graphischen Darstellung in den Figuren 3 und 4 besonders hervortritt. Für die kleineren Kugelelectroden (bis zu einem Durchmesser von

etwa 1,5 cm) gestaltet sich bei dem gegebenen Schliessungskreise im grossen und ganzen folgendermassen: Mit wachsender Schlagweite wird die im Funken übergehende Menge q_1 anfangs gleichfalls grösser, nimmt aber nach Erreichung eines Maximalwerthes erst rasch, dann langsam ab, während der Entladungsrückstand q_2 fortgesetzt anwächst. Die Gesammtmenge Q zeigt daher bei kleinen Kugeln für kleine Schlagweiten ein rascheres Anwachsen, als für grössere Funkenstrecken.

Bei Kugelelectroden von grösserem Durchmesser zeigen beide Electricitätsmengen q_1 und q_2 mit zunehmender Schlagweite ein fortgesetztes, verschieden schnelles Anwachsen, und zwar derart, dass die resultirende Summe Q von der Proportionalität mit der Schlagweite nicht gar zu sehr abweicht.

Ein ähnliches Verhalten, wie es vorstehend für zwei Electrodenpaare erkannt wurde, zeigen auch die übrigen zwischen Kugeln anderer Grösse angestellten Entladungsversuche. Von diesen gibt die Tabelle 4 (p. 246) als Endergebniss den Werth $10^6 . Q$ für jede erreichte Funkenlänge und jedes benutzte Kugelpaar. — Aus dieser Zusammenstellung ist das verschieden rasche Wachsthum von Q für die einzelnen Kugelpaare ersichtlich. Eine einfache Proportionalität zwischen Schlagweite und disponibler Ladung besteht im allgemeinen nicht. Die graphische Deutung der gegebenen Zahlen — die Schlagweiten als Abscissen, die Electricitätsmengen als Ordinaten aufgetragen — ergibt Curven, die mit Hyperbelzweigen etwas Aehnlichkeit haben, keineswegs aber mit solchen identificirt werden können. Für ganz grosse Electroden nähern sich diese Curven mehr und mehr einer Geraden. Fasst man ferner eine Horizontalreihe der Tab. 4 ins Auge, so zeigt sich, dass es für jede Funkenstrecke ein Paar Kugelelectroden gibt, für welches die Entladungsmenge Q ein Maximum wird, und zwar kommt dasselbe bei zunehmender Schlagweite für immer grösser werdende Kugeln zu Stande, wie J. B. Baille zuerst zeigte.

An dieser Stelle mag noch Erwähnung finden, dass vor Ausführung der soeben wiedergegebenen Entladungsbeobachtungen etliche Versuchsreihen angestellt wurden, bei welchen die innere Batteriebelegung abwechselnd positive oder nega-

Tabelle 4.

Kugeln.

Schlagweite in cm	Electricitätsmenge $10^6 . Q$ in Coulombs Kugeldurchmesser in cm					
	0,50	0,75	1,0	2,0	4,0	6,0
0,1	248	—	229	224	—	223
0,2	421	478	467	427	411	387
0,3	547	616	574	567	549	515
0,4	665	691	686	707	699	626
0,5	743	814	825	837	817	805
0,6	814	904	945	955	986	943
0,7	880	976	1030	1106	1138	1109
0,8	902	1027	1140	1209	1268	1277
0,9	946	1044	1232	1337	1367	1413
1,0	957	1087	1265	1426	1467	1552
1,1	973	1127	1299	1518	1566	1613
1,2	1048	1216	1355	1604	1680	1703
1,3	1082	1267	1382	—	—	1804
1,4	1105	1286	1400	—	—	2031
1,5	1132	1336	1450	—	—	—
1,6	1144	1390	1515	—	—	—
1,8	1169	1404	1697	—	—	—
2,0	1206	1430	1736	—	—	—
2,2	1261	1448	1767	—	—	—
2,4	1305	1476	1826	—	—	—
2,6	1346	1497	—	—	—	—
2,8	1370	1514	—	—	—	—
3,0	1393	1530	—	—	—	—
3,5	1432	1566	—	—	—	—
4,0	1453	1591	—	—	—	—
4,5	1467	1642	—	—	—	—
5,0	1507	1673	—	—	—	—

tive Ladung erhielt. Es schien geboten, zunächst festzustellen, ob unter sonst gleichen Umständen die Art der Batterieladung einen quantitativen Unterschied bedingt. Zur experimentellen Entscheidung der angeregten Frage diente die auf p. 235 beschriebene Versuchsanordnung, nur war zwischen der ladenden Maschine *M* und dem Unterbrechungsapparat *U* noch ein geeigneter Stromwender eingeschaltet worden. Aus mehrfachen Versuchsreihen, bei welchen Kugelpaare verschiedener Grösse Verwendung fanden, konnte ein quantitativ verschiedenes Verhalten der Electricitäten nicht entscheidend gefolgert werden. Die sich ergebenden Unterschiede liegen innerhalb der bei den einzelnen Beobachtungssätzen vorkommenden $\pm$ Schwankungen. Nur die mit kleinen Kugeln von 0,75 cm Durchmesser bei 0,5, 1 und 2 cm

Funkenstrecke angestellten Entladungen verliefen im gleichen Sinne, und zwar sagen sie aus, dass bei einer positiven Ladung eine grössere Electricitätsmenge zu einer Funkenentladung erforderlich ist, als bei einer negativen. Dasselbe Ergebniss fand bereits Belli bei Verwendung ungleicher Kugelelectroden.

Wie schon zu Anfang dieses Abschnitts erwähnt wurde, erhielt die innere Belegung der Versuchsbatterie bei allen späterhin zur Bestimmung der Potentiale dienenden Messungen von Q eine positive Ladung.

b) Platten. — Von allen Electrodenarten sind Platten zuerst und am häufigsten benutzt worden, um die zu einer Funkenbildung zwischen denselben nöthige Potentialdifferenz zu ermitteln. Mit kreisförmigen, an ihrer Peripherie mit einem Wulst versehenen messingenen Platten von 10 cm Durchmesser wurden einige Beobachtungssätze ausgeführt, um die schon vorhandenen Resultate anderer Beobachter mit den nach der galvanometrischen Methode erzielten späterhin vergleichen zu können.

Tabelle 5.

Platten.

Schlagw. in cm	Scalenausschlag n_1	n_2	Electricitätsmenge $10^6 . q_1$	$10^6 . q_2$	$10^6 . Q$
0,1	39,3	33,7	37	176	213
0,2	40,5	63,5	38	332	370
0,3	78,9	86,0	74	450	524
0,4	127,9	105,3	120	551	671
0,5	160,6	124,1	151	649	800
0,6	201,0	142,8	189	747	936
0,8	179,6	197,4	169	1032	1201
1,0	141,2	245,0	133	1281	1414

Tabelle 5 zeigt das Ergebniss dieser Messungen. Demnach verhalten sich Platten ganz ähnlich wie Kugeln von sehr grossem Durchmesser. Die Beobachtungen verlaufen aber weit regelmässiger, als bei Verwendung von Kugeln. Die Werthe von Q schwanken nur bis zu $\pm {}^1/_{50}$. A. Macfarlane wies bereits bei seinen ersten, im Jahre 1877 ausgeführten Potentialbestimmungen auf diesen Umstand hin.

c) Spitzen. — Zu Entladungsversuchen, bei denen es darauf ankommt, die Electricität möglichst in Punkten zu concentriren, wie z. B. bei Durchbohrung von isolirenden Materialien, bei Erzeugung eines Funkenstromes in Flüssigkeiten u. s. w. werden spitzenförmige Electroden an der Unterbrechungsstelle des Schliessungsbogens angewendet.

Warren de la Rue und Müller haben bei ihren Versuchen über die Funkenbildung vermittelst der grossen Batterie von Chlorsilberelementen bereits den Einfluss von Spitzen — allerdings in sehr engen Grenzen für die Funkenstrecke — untersucht. Diese Beobachter halten Spitzen von der Form eines Paraboloides am geeignetsten zur Erzielung grosser Schlagweiten.

Anschliessend an die Entladungen zwischen immer kleiner werdenden Kugelelectroden wurden auch Spitzen als Electroden benutzt, um gewissermassen den Grenzfall zu haben. Die Electroden waren kleine, spitze Rotationskegel von 1 cm Höhe und 0,5 cm Durchmesser der Bodenfläche, welche durch eine angedrehte Halbkugel abgerundet war. Das Material zu den Spitzen war wieder Messing. — Die Entladungsversuche wurden ganz wie früher ausgeführt. Bald nach dem Beginn der Versuchsbatterie war im Dunkeln Glimmlicht an den Spitzen bemerkbar, bis bald darauf mit schwach

Tabelle 6.

Spitzen.

Schlagw. in cm	Scalenausschlag n_1	n_2	Electricitätsmenge $10^6 . q_1$	$10^6 . q_2$	$10^6 . Q$
0,1	25,1	30,4	24	159	183
0,2	49,8	35,1	47	184	230
0,3	37,7	43,2	35	226	261
0,4	44,8	47,9	42	251	293
0,5	51,9	49,7	49	260	309
0,6	59,1	53,7	56	281	336
0,8	49,8	66,8	47	349	396
1,0	40,8	73,5	38	384	423
1,5	30,1	88,0	28	460	489
2,0	22,5	91,1	21	476	498
2,5	20,0	95,7	19	501	520
3,0	17,6	102,4	17	536	552
3,5	17,0	107,5	16	562	578
4,0	15,6	111,9	15	585	600
4,5	14,0	116,3	13	608	621
5,0	11,9	120,5	11	630	641

zischendem Geräusche eine Funkenentladung vor sich ging. die eine Ablenkung des Galvanometers G_1 hervorbrachte. Alsbald wurde dann die Batterie durch das Galvanometer G_2 vollends entladen. Die Tabelle 6 zeigt das Ergebniss der Versuche. (Vgl. Fig. 5.)

Es ist die im Funken übergehende Menge q_1 immer sehr klein; dieselbe wächst anfangs mit zunehmender Schlagweite und nimmt dann allmählich wieder ab, während der Entladungsrückstand q_2 fortgesetzt, späterhin freilich sehr wenig, anwächst. Die Gesammtmenge steigt demnach erst rasch, später aber nur langsam. Der Verlauf von Q hat Aehnlichkeit mit einer Parabel, deren Axe mit der Abscissenaxe, auf welcher die Schlagweiten aufzutragen wären, zusammenfällt.

Aus den Zahlen der Tab. 6 und besonders aus den Diagrammen in Fig. 5 ist ein unerwarteter, ziemlich regelmässiger Verlauf der Beobachtungen ersichtlich. Wie aus einem der Beobachtungssätze (Tabelle 7) hervorgeht, weichen die einzelnen Werthe von Q vom angegebenen Mittel nur wenig mehr als 1 Proc. ab. Die Mittel aus derartigen Mitteln (wie in Tab. 6 Col. 6) sind bis auf $^1/_{140}$ ihres Werthes sicher.

Tabelle 7.

Spitzen. Schlagweite = 2,0 cm.

Scalenausschlag		Electricitätsmenge		
n_1	n_2	$10^7 . q_1$	$10^7 . q_2$	$10^7 . Q$
22,5	92,1	212	4817	5029
21,7	90,6	204	4738	4942
23,3	90,0	219	4707	4926
22,4	91,8	211	4801	5012
22,5	91,1	212	4765	4977

V. Die resultirenden Potentialdifferenzen.

Das Ergebniss des vorigen Abschnitts — zahlenmässig wiedergegeben in den Tabellen 4, 5 und 6 — gestatten mit dem des Abschnitts III ohne weiteres die Berechnung der gewünschten Potentialdifferenzen $V = Q/\varkappa$ in Volts. Die Tabelle 8 enthält das durch die vorliegende Untersuchung angestrebte Ziel; sie gibt die zu einer Funkenbildung in Luft zwischen den zumeist verwendeten Electrodenformen

erforderliche Potentialdifferenz in Volts für Schlagweiten bis zu 5 cm.

Tabelle 8.

Schlagweite in cm	Potential in Volts							
	Spitzen	Kugeln Durchmesser in cm						Platten
		0,50	0,75	1,0	2,0	4,0	6,0	
0,1	3720	5050	—	4660	4560	—	4530	4340
0,2	4700	8600	9700	9500	8700	8400	7900	7500
0,3	5300	11100	12500	11700	11600	11200	10500	10700
0,4	6000	13500	14100	14000	14400	14200	12800	18700
0,5	6300	15100	16600	16800	17000	16600	16400	16300
0,6	6900	16600	18400	19300	19500	20100	19200	19100
0,7	—	17900	19900	21000	22500	23200	22600	—
0,8	8100	18400	20900	23200	24600	25800	26000	24500
0,9	—	19300	21300	25100	27200	27800	28500	—
1,0	8600	19500	22100	25800	29000	29900	31600	28800
1,1	—	19800	23000	26400	30900	31900	32800	—
1,2	—	21400	24800	27900	32700	34200	35000	—
1,3	—	22000	25800	28200	—	—	36700	—
1,4	—	22500	26200	28500	—	—	41400	—
1,5	9900	23100	27200	29500	—	—	—	—
1,6	—	23200	28300	30900	—	—	—	—
1,8	—	23800	28600	34600	—	—	—	—
2,0	10100	24600	29100	35400	—	—	—	—
2,2	—	25700	29500	36000	—	—	—	—
2,4	—	26600	30000	37200	—	—	—	—
2,6	—	27400	30500	—	—	—	—	—
2,8	—	27900	30800	—	—	—	—	—
3,0	11200	28400	31200	—	—	—	—	—
3,5	11800	29200	31900	—	—	—	—	—
4,0	12200	29600	32400	—	—	—	—	—
4,5	12700	29900	3350[illegible]	—	—	—	—	—
5,0	13100	30700	34100	—	—	—	—	—

Die grösste gemessene Potentialdifferenz beträgt 41400 Volts; dieselbe war zur Bildung eines 1,4 cm langen Funkens zwischen den Kugeln von 6 cm Durchmesser nothwendig. Die Electricitätsmenge, welche zur Erreichung so hoher Spannungen der Versuchsbatterie zuzuführen war, — die hier immerhin nur wenig mehr als 1/500 Coulomb betrug — machte sich vor Eintritt der Funkenentladung durch bedenkliches Knistern in der Batterie und im Dunkeln wahrzunehmende Lichterscheinungen bemerkbar; es war bei diesen Versuchen selbstverständlich grosse Vorsicht geboten. Mit Hülfe der benutzten zwanzigscheibigen Influenzmaschine von Toepler wären leicht noch höhere Potentialdifferenzen zu

erzielen gewesen, hätte dies die Beschaffenheit der Versuchsbatterie gestattet. Wie bereits erwähnt, entlud sich die Batterie bei etwas höherem Potential über den unbelegten Rand derselben. Blasen enthaltende Batteriegläser können hierbei durchschlagen werden.

Mit recht dickwandigen, nicht hoch belegten Leydener Flaschen lassen sich Funkentladungen von noch grösserer Potentialdifferenz erzielen und messen, wovon ich mich nachträglich durch etliche Versuche mit Flaschen von 5 mm Wandstärke und passender Belegung überzeugte.

Tabelle 9.

Schlagweite in cm	Potential in electrostatischen Einheiten (C.-G.-S.)							
	Spitzen	Kugeln Durchmesser in cm						Platten
		0,50	0,75	1,0	2,0	4,0	6,0	
0,1	12,4	16,8	—	15,5	15,2	—	15,1	14,5
0,2	15,6	28,6	32,5	31,7	29,0	27,9	26,2	25,1
0,3	17,7	37,2	41,8	38,9	38,5	37,3	34,9	35,6
0,4	19,9	45,2	46,9	46,6	48,0	47,5	42,5	45,6
0,5	21,0	50,5	55,3	56,0	56,8	55,5	54,7	54,3
0,6	22,8	55,3	61,4	64,2	64,9	66,9	64,0	63,5
0,7	—	59,8	66,3	69,9	75,1	77,2	75,3	—
0,8	26,9	61,2	69,7	77,4	82,1	86,1	86,7	81,6
0,9	—	64,2	70,9	83,7	90,8	92,8	95,9	—
1,0	28,9	65,0	73,8	85,9	96,8	99,5	105,4	96,0
1,1	—	66,1	76,5	88,2	103,1	106,3	109,5	—
1,2	—	71,2	82,6	92,0	108,9	114,1	116,7	—
1,3	—	73,5	86,0	93,8	—	—	122,4	—
1,4	—	75,0	87,3	95,1	—	—	137,9	—
1,5	33,2	76,9	90,7	98,4	—	—	—	—
1,6	—	77,7	94,4	102,9	—	—	—	—
1,8	—	79,3	95,3	115,2	—	—	—	—
2,0	33,8	81,9	97,1	117,9	—	—	—	—
2,2	—	85,6	98,3	120,0	—	—	—	—
2,4	—	88,6	100,2	123,9	—	—	—	—
2,6	—	91,4	101,6	—	—	—	—	—
2,8	—	93,0	102,7	—	—	—	—	—
3,0	37,5	94,6	103,9	—	—	—	—	—
3,5	39,3	97,2	106,3	—	—	—	—	—
4,0	40,7	98,6	108,0	—	—	—	—	—
4,5	42,2	99,6	111,5	—	—	—	—	—
5,0	43,5	102,3	113,6	—	—	—	—	—

Um die Zahlen der Tab. 8 bequemer und zugleich mit den durch die Messungen anderer Beobachter vermittelst des absoluten Electrometers erhaltenen direct vergleichbar zu machen, sind dieselben in electrostatische absolute Einheiten

des (C.-G.-S.)-Systems umgerechnet worden, und zwar durch die Division $Q/300\varkappa$, nicht aus den bereits abgerundeten Werthen der Tab. 8. (vgl. Tab. 9.)

Die Zahlen in den Tabellen 8 und 9 lehren, dass für alle Electrodenarten das Potential mit wachsender Schlagweite in ganz verschiedenem Maasse zunimmt. Man erkennt jedoch durchweg, dass bei Vergrösserung der Schlagweite um einen bestimmten Werth bei kleinen Funkenstrecken ein grösserer Potentialzuwachs erforderlich ist, als bei grösseren. Bei grösseren Funkenstrecken wird diese Zunahme mehr oder weniger constant. In Fig. 6 ist der Verlauf der Potentialwerthe für etliche charakteristische Electroden wiedergegeben. Die Abscissen bedeuten die Funkenlängen, die Ordinaten die zugehörigen Potentialwerthe.

Was zunächst die für vollkommene Spitzen erhaltene Curve anbelangt, so ist deren Aehnlichkeit mit einem Parabelzweig nicht zu verkennen. Die Potentialwerthe wachsen hier nur anfangs wesentlich mit der Schlagweite und erreichen selbst für die grössten Schlagweiten verhältnissmässig kleine Werthe. Warren de la Rue und H. Müller fanden bereits, dass für parabolische Spitzen die Schlagweite nahezu proportional mit dem Quadrate der Potentialdifferenz zunimmt.

Die Potentialdifferenzen für den Funkenübergang zwischen Kugeln zeigen zunächst auffallend den Einfluss des Kugeldurchmessers und lassen ferner die Eigenschaft erkennen, dass es für jede Schlagweite ein Kugelpaar bestimmter Grösse gibt, für welches das Potential ein Maximum wird. Das Maximum rückt mit zunehmender Schlagweite von links nach rechts. Dementsprechend schneiden sich die Curven für die verschiedenen Kugelelectroden. Fig. 6 zeigt den Verlauf der V-Werthe für drei Kugelpaare; mit wachsendem Kugeldurchmesser nähern sich die Curven einer Geraden. So lässt sich z. B. die für die 6 cm-Kugeln erhaltene Curve mit einer aus der Tabelle 10 erkennbaren Annäherung durch die Gerade:

$$V = 92{,}7 \,.\, d + 8{,}1$$

ersetzen.

Tabelle 10.

Kugeln von 6 cm D.

Schlagw. in cm d	Potential V beobacht.	Potential V berechnet	Schlagw. in cm d	Potential V beobacht.	Potential V berechnet
0,1	15,1	17,4	0,8	86,7	82,3
0,2	26,2	26,6	0.9	95,9	91,5
0,3	34,9	35,9	1,0	105,4	100,8
0,4	42,5	45,2	1,1	109,5	110,1
0,5	54,7	54,5	1,2	116,7	119,3
0,6	64,0	63,7	1,3	122,4	128,5
0,7	75,3	73,0	1,4	137,9	137,8

Die Herren Foster und Pryson[1]), welche mit einem absoluten Electrometer dergleichen Potentialbestimmungen unter Verwendung von Messingkugeln von nur 1,35 cm Durchmesser vorgenommen haben, stellen ihre Versuchsergebnisse durch eine Gerade mit der Gleichung:

$$V = 102 . d + 7,07 \text{ dar.}$$

Für die bei Benutzung von Platten erzielten Potentialwerthe gilt dasselbe, was für Kugelelectroden von grossem Durchmesser ausgesagt worden ist. In wie weit man berechtigt ist, die beobachteten V-Werthe durch eine lineare oder quadratische Relation wiederzugeben, lässt sich aus der Tabelle 11 entnehmen. Diese empirischen Gleichungen haben natürlich keine Bedeutung und einen geringen Werth.

Tabelle 11.

Platten.

Schlagw. d in cm	Potential V beobachtet	Potential V berechnet nach der Formel: $V = 90,98 . d + 7,67$	Potential V berechnet nach der Formel: $V = 82,08 . \sqrt{d^2 + 0,3876 . d}$
0,1	14,5	16,8	18,1
0,2	25,1	25,9	28,1
0,3	35,6	35,0	37,3
0,4	45,6	44,1	46,1
0,5	54,3	53,2	54,7
0,6	63,5	62,3	63,2
0,8	81,6	80,5	80,0
1,0	96,0	98,6	96,7

1) Foster u. Pryson, Phys. Soc. Chem. News 49. p. 114. 1884.

Genauigkeit der Bestimmungen.

Aus der Beziehung $V = Q / x$ folgt:

$$\frac{dV}{V} = \frac{dQ}{Q} - \frac{dx}{x}.$$

In dem relativen Fehler von V summiren sich einfach die relativen Fehler der Entladungsmenge Q und der Capacität x. Die Unsicherheit des ersten Werthes beträgt 1 bis 2 Proc., die des letzteren 5 Proc. (s. p. 241), also kann die der V-Werthe auf 6—7 Proc. steigen.

VI. Vergleichung der Resultate verschiedener Beobachter.

Soweit mir bekannt wurde, waren es Macfarlane und nach ihm Baille, welche zuerst ausführlich den Einfluss der Electroden auf das explosive Potential zahlenmässig festzustellen suchten. Andere Beobachter haben nur gelegentlich zu einem weiteren Verfolg ihrer Untersuchungen etliche solche Bestimmungen gemacht. Unlängst hat noch Herr Paschen für drei Paar kleine Kugelelectroden die Messungen wiederholt, und zwar unter Verwendung eines geaichten Righischen Reflexionselectrometers.

Tabelle 12.

Schlagweite in cm	Potential nach verschiedenen Beobachtern für Kugeln vom Durchm.: 1 cm				2 cm		6 cm	
	Baille[1])	Bichat[2]) und Blondlot	Paschen[3])	Freyberg	Quincke[4])	Freyberg	Baille[1])	Freyberg
0,1	15,3	14,0	16,1	15,5	14,8	15,2	14,8	15,1
0,2	26,8	27,1	27,8	31,7	26,4	29,0	25,6	26,2
0,3	37,3	36,2	38,9	38,9	37,3	38,5	36,1	34,9
0,4	45,5	47,1	49,4	46,6	46,7	48,0	45,0	42,5
0,5	54,7	56,0	60,1	56,0	56,4	56,8	55,1	54,7
0,6	65,2	64,5	69,4	64,2	66,6	64,9	65,2	64,0
0,7	72,3	70,1	78,9	69,9	75,3	75,1	75,4	75,3
0,8	77,6	77,3	—	77,4	83,9	82,1	88,0	86,7
0,9	80,1	81,8	—	83,7	—	90,8	97,4	95,9
1,0	83,1	86,0	—	85,9	—	96,8	112,9	105,4

1) Baille, Ann. de chim. et de phys. [5]. **25.** p. 531. 1882.
2) Bichat u. Blondlot. Electricien vom 4. Aug. 1886.
3) Paschen, Wied. Ann. **37.** p. 69. 1889.
4) Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 562. 1883.

Tabelle 12 gibt eine Zusammenstellung der bis jetzt erzielten Potentialwerthe für drei verschiedene Kugelpaare und Schlagweiten bis zu 1 cm. Die Zahlen weichen zum Theil nicht unbeträchtlich voneinander ab. Immerhin zeigen die durch die galvanometrische Bestimmungsweise der vorliegenden Untersuchung gewonnenen Zahlen mit den bekannten electrometrisch erhaltenen keine grösseren Abweichungen, als diese untereinander erkennen lassen. Auffallend war nur. dass für kleine Schlagweiten die von mir gefundenen Werthe fast ausnahmslos grösser ausgefallen sind als bei anderen Beobachtern, von diesen E. Mascart[1]) allein ausgenommen, welcher für Kugeln von 2,2 cm Durchmesser bei der Schlagweite $d = 0,1$ cm $V = 18,3$ und bei $d = 0,5$ cm $V = 89,1$ fand.

Nach den unlängst bekannt gewordenen Untersuchungen von Jaumann (l. c.) sind die Abweichungen der Resultate verschiedener Beobachter im allgemeinen erklärt. Dieselben haben ihren Grund in den verschiedenen Versuchsanordnungen, welche mehr oder weniger geeignet waren, die Schwankungen der benutzten Stromquelle (gewöhnlich eine Influenzmaschine) zu dämpfen. Eine nähere kritische Betrachtung der vorliegenden Zahlen lässt sich nicht durchführen, da Angaben über die Absolutgrösse der Capacität der von den verschiedenen Beobachtern verwendeten Condensatoren fehlen.

Tabelle 13.
Platten.

Schlagweite d in cm	Potential V			
	Macfarlane[2])	Baille[3])	Warren de la Rue[4]) u. Müller	Freyberg
0,1	11,69	14,67	14,42	14,48
0,2	19,05	25,51	25,26	25,13
0,3	26,06	35,35	34,56	35,57
0,4	32,93	44,77	—	45,55
0,5	39,75	54,47	—	54,31
0,6	46,52	63,82	—	63,53
0,8	60,02	84,86	—	81,55
1,0	73,48	105,49	—	9[illegible],00

1) Mascart, Traité d'électricité statique 2. p. 87 u. 93. 1876.
2) Macfarlane, Phil. Mag. [5] 10. p. 394. 1880.
3) Baille, Ann. de chim. et de phys. [5] 25. p. 531. 1882.
4) Warren de la Rue u. Müller, Proc. Roy. Soc. 36. p. 151. 1884.

Eine Zusammenstellung der für Platten vorliegenden Resultate gibt Tabelle 13. Die Uebereinstimmung ist hier im allgemeinen eine bessere als bei Kugeln; nur Macfarlane's Werthe sind durchweg wesentlich kleiner ausgefallen.

Zu einer Vergleichung herbeizuziehende Potentialbestimmungen bei Entladungen zwischen vollkommenen Spitzen liegen meines Wissens nicht vor.

VIII. *Ueber eine cyclische Aenderung der electrischen Leitungsfähigkeit;* *von Otto Schumann.*

Erste Mittheilung.

Schon seit längerer Zeit ist es bekannt, dass magnetische Körper unter dem Einfluss der verschiedensten Kräfte cyclische Aenderungen ihres Magnetismus zeigen. Bei electrischen Leitungswiderständen ist jedoch ein solcher Einfluss bis jetzt nicht beobachtet worden. Verfasser dieses hat nun, angeregt durch Hrn. Prof. Braun und durch die Arbeiten desselben über „Deformationsströme"[1]), Widerstandsmessungen an Nickelspiralen ausgeführt und hier beim Ausziehen und Zusammenlassen der Spiralen stark ausgesprochene cyclische Aenderungen des electrischen Leitungswiderstandes gefunden.

Es waren vier Nickelspiralen, zwei harte und zwei weiche, von je 4 m Länge und 0,4 S.-E. Widerstand gemeinsam in ein grosses Gefäss mit Petroleum gesenkt worden, das mit einem Rührapparat versehen war. Die vier Spiralen bildeten die vier Seiten einer Wheatstone'schen Brücke und waren gemäss dieser Methode mit Galvanometer, Accumulator und untereinander verbunden. Die Verbindungen waren alle durch Löthungen hergestellt zur Vermeidung der Contactänderungen, welche bei Benutzung von Klemmschrauben nicht zu umgehen sind. Alle diese Verbindungen lagen ebenfalls unter Petroleum, sodass aus demselben nur die

1) Braun, Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. W. 1888. p. 507; 1889. p. 895 u. 959.

Leitungsdrähte zum Galvanometer und Accumulator herausragten. Auf diese Weise und durch Benutzung nur momentaner Stromschlüsse bei den Ablenkungsbeobachtungen war es möglich, sowohl sämmtliche Contactänderungen als auch den Einfluss aller Temperaturänderungen vollständig zu entfernen. Zur Messung des Widerstandes waren die beiden Enden der einen harten Spirale mit einem Widerstandskasten als Nebenschluss verbunden. In demselben mussten, um den Ausschlag Null im Galvanometer zu erzielen, etwa 30 S.-E. eingeschaltet werden; die Empfindlichkeit betrug etwa 0,1 S.-E. des Kastens, entsprechend etwa $0{,}0_3 1$ S.-E. im Widerstande der Spirale, sodass also eine Temperaturänderung im Kasten selbst ohne jeden Einfluss auf das Resultat sein musste.

Die Nickelspiralen waren jede über eine Glasröhre geschoben, welche das untere Ende der Spirale fest gegen den Boden des Gefässes presste. An die oberen Enden waren dicke Kupferdrähte gelöthet, mit denen man im Stande war, die Spiralen auszuziehen und wieder zusammen zu lassen. Um für die verschiedenen Auszüge einen genau wieder zu erreichenden Stand zu erhalten, waren in Entfernungen von 6,9 und 13,8 cm über der Ruhelage der Spirale feste Halter angebracht, über welche der oben erwähnte umgebogene Kupferdraht geschoben werden konnte. Alle Spiralen waren während der Beobachtung oben und unten festgeklemmt, sodass eine Aenderung ihrer Lagen nicht eintreten konnte.

Die Untersuchung auf cyclische Aenderungen geschah nun in folgender Weise: Zuerst wurde der Widerstand in der Ruhelage bestimmt, dann wurde die Spirale um 6,9 cm ausgezogen, festgelegt und der Ausschlag im Galvanometer durch entsprechende Ein- oder Ausschaltung von Widerständen im Kasten auf Null gebracht, darauf die Spirale schnell ausgezogen auf 13,8 cm und sofort wieder zusammengelassen bis 6,9 cm, abermals festgelegt und der Widerstand bestimmt. Dann schliesslich wurde die Spirale bis zur Nulllage zusammengelassen und nochmals der Widerstand gemessen.

Auf diese Weise wurde zunächst eine weiche Nickelspirale (Spirale I) untersucht. Dieselbe war nach der einen Seite verbunden mit der anderen weichen Spirale (Spirale II), diese dann mit der ersten harten (Spirale III), diese wieder

mit der zweiten harten (Spirale IV), welche dann schliesslich wieder mit Spirale I verlöthet war. In Spirale IV befand sich als Nebenschluss der Widerstandskasten, sodass für die Nulllage des Galvanometers nahezu das Verhältniss galt:

$$\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{II}} = \frac{\mathrm{IV} - \frac{1}{W}}{\mathrm{III}},$$

wo W den Widerstand im Kasten bedeutet. Die Widerstände II, III, IV sind während der Untersuchung der Spirale I unveränderlich, mithin entspricht einer Vergrösserung von W auch eine Vergrösserung von I.

Die folgende Tabelle gibt die mit Spirale I in sechs Beobachtungsreihen erhaltenen Resultate:

Lage	I	II	III	IV	V	VI
0	28,0	28,1	28,0	28,0	27,8	27,9
6,9	33,9	33,9	33,7	33,7	33,6	33,4
6,9	34,6	34,7	34,3	34,3	34,4	34,2
0	28,1	28,2	28,0	27,8	27,9	27,8

Zunächst zeigen die Zahlen, dass eine ziemlich grosse Aenderung des Widerstandes eintritt, sobald die Spirale ausgezogen wird. Dieselbe beträgt im Mittel 5,7, was einer Widerstandszunahme um nahezu 0,0060 S.-E. entspricht.

Während ferner der Widerstand in der Nulllage Abweichungen nach beiden Richtungen zeigt, die im Maximum 0,2 betragen, verändert sich der Widerstand in der Lage 6,9 stets nach der gleichen Richtung zwischen den Grenzen 0,6 und 0,8, im Mittel um 0,7. Es entspricht dies einer Widerstandszunahme um $0{,}0_36$ S.-E.

Der Widerstand ausgezogener und zusammengelassener weicher Nickelspiralen verändert sich während dieser Operation mithin in cyclischer Weise, und zwar ist der Widerstand beim Zusammenlassen der ausgezogenen Spiralen grösser als beim Ausziehen derselben.

Es war nun zunächst nothwendig, diese Aenderung auf ihre Constanz zu prüfen; dazu wurde die Spirale mehrmals hintereinander von 6,9 auf 13,8 cm ausgezogen und wieder zusammengelassen. Es zeigten sich hierbei keine weiteren Aenderungen; war vielmehr das Galvanometer nach dem ersten Auszuge auf Null eingestellt, so ergaben die weiteren Auszüge der Spirale keinerlei Ablenkungen. Ebenso erwiesen sich die Widerstandsänderungen unabhängig von der Grösse des zweiten

Auszuges, sobald nur die Elasticitätsgrenze der Spirale nicht überschritten und eine gewisse untere Grenze erreicht wurde. Dieselbe Constanz des Widerstandes zeigte sich auch in allen Fällen bei längerem Stehenlassen (24 Stunden und darüber) der Spiralen in ausgezogenem Zustande, sodass obige Widerstände wohl als dauernde bezeichnet werden dürfen. Eine Veränderung von Stromstärke und Stromrichtung erwies sich ebenfalls als ohne Einfluss.

Wird die Elasticitätsgrenze beim Ausziehen überschritten, d. h. kommt die Spirale nach dem Ausziehen nicht mehr auf die gleiche Nulllage zurück, so verschwinden sämmtliche obige Regelmässigkeiten, und in der Anfangslage ist vor und nach dem Ausziehen nicht mehr der gleiche Widerstand vorhanden; stellt man jetzt wieder auf die neue Ruhelage ein, so erhält man sehr nahe wieder den früheren Widerstand. Die hierbei auftretenden Unterschiede sind weit geringer als die beobachteten cyclischen Aenderungen, selbst bei grösseren, 4 cm betragenden, dauernden Formveränderungen.

Es hat sich also gezeigt, dass *die Aenderungen des Widerstandes, welche eine weiche Nickelspirale durch Ausziehen erleidet, bedeutend grösser sind, wenn die Formveränderung die Elasticitätsgrenze nicht übersteigt, als für eine entsprechende bleibende Formveränderung der Spirale.*

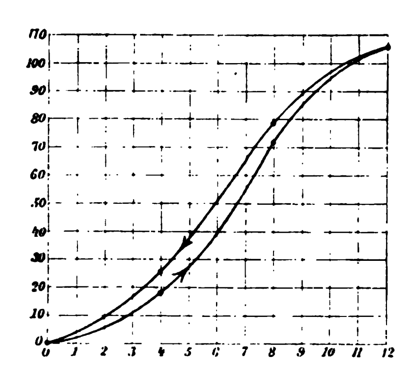
Dieselbe Spirale I. wurde nun in vier neuen Stellungen untersucht, und zwar in den Entfernungen 0, 4, 8 und 12 cm von der Ruhelage. Die folgende Tabelle gibt in drei Reihen die Resultate in Mittelwerthen von je drei Beobachtungen:

Lage	I	II	III	Diff.	S.-E.
0	27,9	27,9	28,0	—	—
4	29,5	—	29,6	1,6	0,0019
8	—	35,3	35,2	5,6	0,0054
12	39,8	39,8	39,8	4,6	0,0033
8		35,9	35,8	4,0	0,0028
4	30,3	—	30,3	5,5	0,0051
0	27,9	28,0	28,0	2,3	0,0027

In Reihe I ist die Lage 8 und in Reihe II die Lage 4 überschlagen, in der Beobachtungsreihe III sind alle Lagen eingeschaltet worden. Die Gleichheit der Zahlen in den drei Reihen gibt einen neuen Beweis dafür, dass die Art des Auszuges ohne Einfluss auf die Widerstände ist.

Die letzte Columne gibt die Widerstandsänderung beim Ausziehen und Zusammenlassen der Spirale von 4 zu 4 cm in S.-E. Es zeigt sich, dass diese Aenderungen in beiden Fällen zuerst wachsen und dann wieder abnehmen. Eine diese Aenderungen darstellende Curve würde mithin einen Wendepunkt besitzen.

Die cyclischen Aenderungen zeigen sich ebenfalls deutlich ausgesprochen. Sie betragen für die Lagen 4 und 8 entsprechend 0,75 und 0,6 oder in S.-E. $0{,}0_38$ und $0{,}0_35$. Trägt man alles in ein Coordinatensystem, so erhält man zwei sich bei 0 und 12 berührende Curven, die sonst nebeneinander herlaufen und keine weiteren gemeinsamen Punkte besitzen.



Die nebenstehende Zeichnung gibt die ungefähre Gestalt dieser Curven. Wie man sieht, zeigt dieselbe viele Aehnlichkeit mit den von G. Wiedemann[1]) und von Nagaoka[2]) gefundenen Curven, che die Veränderungen des Magnetismus eines Nickeldrahtes darstellen, der tordirt oder longitudinal gespannt wird.

Es war nun anzunehmen, dass auch beim Zusammendrücken der Spirale ähnliche Widerstandsänderungen sich ergeben würden. Der Versuch zeigte auch eine deutliche Zunahme des Widerstandes, wie die folgenden Zahlen zeigen.

Lage	W.	Diff.	S.-E.
0	27,9	—	—
−3,2	29,5	1,6	0,0019

Der Widerstand steigt also etwas stärker als beim Ausziehen der Spirale. Das Minimum des Widerstandes liegt in der Ruhelage. Eine cyclische Aenderung konnte bis jetzt nicht beobachtet werden, weil beim Zusammendrücken die

1) G. Wiedemann, Wied. Ann. **37.** Taf. III. 1889.
2) Nagaoka, Phil. Mag. (5) **27.** p. 117. 1889.

Elasticitätsgrenze viel früher wie beim Ausziehen erreicht wurde. Weitere Versuche hierüber gedenke ich in nächster Zeit auszuführen.

Um jetzt weiter den Einfluss der Natur des Nickeldrahtes auf diese Widerstandsänderungen zu prüfen, wurde zunächst die zweite weiche Nickelspirale (Spirale II) in der gleichen Weise untersucht. Es wurden hierbei folgende Zahlen gefunden:

Lage	W.	Diff.	S.-E.
0	28,4	—	—
4	27,0	1,4	0,0018
8	23,7	3,3	0,0052
4	26,3	2,6	0,0042
0	28,3	2,0	0,0027
−3,2	26,8	1,5	0,0020

Dieselben zeigen, dass die Widerstandsänderungen die gleichen sind wie bei Spirale I. Die cyclische Aenderung beträgt bei Lage 4 in S.-E. 0,0010.

Etwas anders gestalten sich die Zahlen, wenn man eine harte Spirale (Spirale III) in gleicher Weise untersucht. Die folgende Tabelle gibt die mit ihr erhaltenen Resultate.

Lage	W.	W.	Lage	W.	W.
0	27,7	27,7	8	—	—
4	28,0	27,9	4	27,85	27,7
8	28,1	—	0	27,7	27,6
12	—	28,4			

Die Widerstandsänderungen sind hier sehr gering, zwischen 0 und 12 nur 0,0009 S.-E. gegen 0,0106 S.-E. bei Spirale I. Ebenso sind die cyclischen Aenderungen sehr gering, aber immerhin deutlich und in gleicher Richtung hervortretend.

Um nun Beziehungen zwischen den beobachteten Widerstandsänderungen und anderen physikalischen Eigenschaften zu finden, lag es zunächst nahe, an den Magnetismus als Ursache zu denken. Es wurden deshalb die freien Magnetismen für die verschiedenen Auszugslagen der Spiralen bestimmt. Hierzu wurde zuerst die Spirale I verwendet. Dieselbe wurde von den übrigen abgetrennt und in ost-westlicher Lage ihre auf einen kleinen Glockenmagnet hervorgebrachten Ablenkungen beobachtet. Berechnet wurde die Grösse μ / H nach der Formel:

$$2 l \mu = H \frac{(r^2 - l^2)^2}{2 r} \operatorname{tg} \alpha.$$ [1]

Aus einer Reihe von Beobachtungen mit verschiedenem r ergab sich im Mittel für μ / H bei der unausgezogenen Spirale I 3,1 (cm^2) und bei der um 7,2 cm ausgezogenen Spirale 4,9 (cm^2).

Die longitudinale Componente des freien Magnetismus steigt also mit dem Ausziehen der Spirale. Wird nun die Spirale noch weiter ausgezogen und dann gleich wieder auf 7,2 zurückgelassen, so steigt die Grösse μ / H auf 5,1; also auch hier kommt die cyclische Aenderung des Magnetismus deutlich zum Vorschein.

Eine gleiche Untersuchung wurde auch mit Spirale II angestellt. In der Ruhelage war $\mu / H = 4{,}0$, und bei der um 7,9 cm ausgezogenen Spirale stieg diese Grösse auf 5,8. Eine grössere Reihe von Beobachtungen über cyclische Aenderungen des freien Magnetismus ergab folgende Mittelwerthe:

Ruhelage	4,1 (cm^2)
Ausgezogen um 3,8 cm	4,9 „
„ „ 7,9 „	5,8 „
Zurück auf 3,8 „	5,2 „
Ruhelage	4,1 „

Die cyclischen Aenderungen des Magnetismus verlaufen also ganz ähnlich wie die Widerstandsänderungen. Auch G. Wiedemann[2]) findet bei Detorsion von Nickeldrähten die grösseren Werthe des Magnetismus.

Da nun bei beiden Spiralen den Widerstandsänderungen ganz analoge Aenderungen des freien Magnetismus auftreten, so lag es nahe, zu vermuthen, dass die eine die Ursache der anderen sei, dass also eine Aenderung des Magnetismus eine Aenderung des Widerstandes bedinge.

Zur Prüfung dieser Vermuthung wurde Spirale I magnetisirt, vermittelst einer Rolle aus dickem Kupferdraht, durch welche mehrmals kurze Zeit ein Strom von 120 Amp. geschickt wurde. Die Grösse μ / H ergab sich nach der Magnetisirung zu 12,1 in der Ruhelage und ausgezogen um 7,2 cm zu 12,5. Eine cyclische Aenderung konnte nicht

1) Wiedemann, Galv. 3. p. 394.
2) G. Wiedemann, Wied. Ann. 37. p. 376. 1889.

mehr beobachtet werden. Die starken Aenderungen des freien Magnetismus beim Ausziehen der Spirale waren also nach dem Magnetisiren nicht mehr vorhanden, und man musste deshalb schliessen, dass jetzt auch die Widerstandsänderungen zum grössten Theil verschwunden sein würden. Deshalb wurde die magnetisirte Spirale wieder mit den drei anderen verbunden und in Petroleum gesteckt. Die Beobachtung der Widerstände ergab jetzt die folgenden Zahlen:[1])

Lage	W.	Diff.	S.-E.
0	25,4	—	—
4	26,8	1,4	0,00206
8	32,0	5,2	0,00606
12	36,0	4,0	0,00347
8	32.5	3.5	0,00299
4	27,5	5,0	0,00559
0	25,4	2,1	0,00301

Die Widerstandsänderungen sind also nahezu die gleichen wie bei der unmagnetischen Spirale I, ebenso zeigen die cyclischen Widerstandsänderungen keine besonderen Abweichungen gegen früher. Dieselben sind jetzt bei den Stellungen 4 und 8, resp. $0{,}0_3 9$ und $0{,}0_3 5$ S.-E.

Die magnetisirte Spirale verhält sich also ebenso wie die nicht magnetisirte.

Um schliesslich noch zu prüfen, ob die Magnetisirung auch absolut keinen Einfluss auf den Widerstand der Spirale ausübte, wurde die Spirale II mit der Magnetisirungsrolle umgeben, und während der ganze Apparat sich in vollständiger Ruhe unter Petroleum befand, ein Strom von 70 Ampères durch die Rolle geschickt. Die Grösse μ / H stieg dadurch von 4,1 auf 4,9, also entsprechend einem Auszug von 4 cm. Der Widerstand W war vor der Magnetisirung 24,1, nach derselben 24,5. Es wurde also eine kleine Zunahme beobachtet um $0{,}0_3 7$ S.-E. Diese Aenderung ist jedoch zur Erklärung der obigen Widerstandsänderungen nicht ausreichend, da statt derselben eine solche von 0,0018 entsprechend einem Auszuge von 4 cm hätte eintreten müssen.

---

1) Die Widerstände sind durchgängig etwas kleiner wie früher, weil beim Auseinandernehmen und Wiederzusammensetzen ein kleines Stück der Spirale I verloren ging.

Auch sonst verhielt sich die Spirale ganz wie vor der Magnetisirung.

Man darf hieraus wohl den Schluss ziehen, dass die directe Ursache der beobachteten Widerstandsänderungen in dem freien Magnetismus (wenigsten in der longitudinalen Componente desselben) nicht zu suchen ist. Es bleibt jedoch der auffallende Parallelismus zwischen Leitungswiderstand und magnetischem Verhalten in vielen Fällen bestehen, und es wird einer weiteren Untersuchung bedürfen, um zu entscheiden, ob nicht beide Eigenschaften doch in irgend einem Zusammenhang miteinander stehen.

Besonders naheliegend ist es nun weiter, an eine Beziehung zwischen der elastischen Spannung und den beobachteten Widerstandsänderungen zu denken, besonders da die letzteren nur innerhalb der Elasticitätsgrenze der Spirale auftreten. Es wurde deshalb Spirale I an dem einen Ende aufgehängt und das andere Ende nacheinander mit zwei verschiedenen Gewichten belastet und diese nacheinander wieder entfernt. Auf einem nebenstehenden Maassstabe konnten die Lagen des unteren Endes der Spirale abgelesen werden. Es ergaben sich die folgenden Lagen:

Lagen	22,08	19,32	16,60	19,28	22,03
Belastung			125 gr		

Man sieht auch nicht die geringste Andeutung einer cyclischen Aenderung, die, wenn sie derjenigen des Widerstandes entsprechen würde, etwa 1,6 cm betragen müsste. Es ist mithin auch keine directe Beziehung des Widerstandes zu der elastischen Spannung vorhanden.

Es muss also einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben, Aufschlüsse über derartige Widerstandsänderungen zu geben. Ich gedenke, diese, wie mir scheint, sehr interessanten Verhältnisse weiter zu verfolgen, und beabsichtige, besonders die Einflüsse des Magnetismus, dann die der Wärme, des Windungszustandes und der Molecularbeschaffenheit von Nickeldrähten auf den electrischen Leitungswiderstand derselben bei Biegung und Torsion näher zu untersuchen und dann die Beobachtungen auf andere magnetische und unmagnetische Metalle und Metalllegirungen auszudehnen.

Fasse ich noch einmal kurz die Hauptresultate der vorliegenden Arbeit zusammen, so ergibt sich das Folgende:

1. Der electrische Leitungswiderstand nach und nach ausgezogener und nach und nach wieder zusammengelassener Nickelspiralen ändert sich in cyclischer Weise, und zwar ist der Widerstand beim Zusammenlassen der ausgezogenen Spiralen grösser, als beim Ausziehen derselben. Die Unterschiede betragen bis $^1/_2$ Proc. des Widerstandes der Spirale. Diese Thatsache tritt jedoch nur ein, wenn die Elasticitätsgrenze der Spirale beim Ausziehen nicht überschritten wird.

2. Das Widerstandsminimum fällt stets mit der Ruhelage der Spirale zusammen. Ausziehen sowohl wie Zusammendrücken der nicht gespannten Spirale vermehrt den Widerstand.

3. Die Widerstandsänderungen, welche durch gleich grosse bleibende Formveränderungen entstehen, sind verschwindend, klein gegen die oben beschriebenen.

4. Die longitudinale Componente des freien Magnetismus der Spirale sowohl wie die elastische Spannung sind nicht als die directen Ursachen der beobachteten Widerstandsänderungen zu betrachten.

Phys. Inst. der Univ. Tübingen, August 1889.

IX. *Ueber die Reflexion des Lichtes an Kalkspath; von P. Drude.*

(Hierzu Taf. III Fig. 7.)

Die kürzlich von Hrn. K. E. F. Schmidt mitgetheilten Beobachtungen[1]) über die Reflexion polarisirten Lichtes an Kalkspath haben mich veranlasst, die früher[2]) von mir hierüber angestellten Untersuchungen wieder aufzunehmen.

Ich habe angegeben[3]), dass ich an einer frischen Spaltfläche von Kalkspath eine relative Maximalverzögerung der beiden parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisirten

1) K. E. F. Schmidt, Wied. Ann. 37. p. 353. 1889.
2) P. Drude, Wied. Ann. 36. p. 532. 1889.
3) P. Drude, l. c. p. 542.

Componenten des reflectirten Lichtes nur in dem Betrage von 0,0168 Wellenlängen hätte beobachten können. Die Beobachtungen sind damals nicht ausführlicher mitgetheilt, weil sich das Interesse nur an die Kleinheit der relativen Verzögerung Δ überhaupt, nicht an dessen numerischen Werthe knüpfte.

Ich gebe jetzt neu angestellte Beobachtungen ausführlich an, weil Hr. Schmidt von den meinigen gänzlich abweichende Resultate erlangt hat.

Im voraus will ich bemerken, *dass ich mein früheres Resultat durchaus bestätigt gefunden habe.*

Ich habe nur an Spaltflächen beobachtet, während Hr. Schmidt auch polirte Flächen benutzt hat. Letztere sind von ihm mit dem Wernicke'schen Gelatineverfahren so lange behandelt, bis dass der Haupteinfallswinkel mit dem berechneten Polarisationswinkel zusammenfiel. Dass dieses aber kein Kriterium für die Reinheit einer Fläche ist, ist von Hrn. Voigt[1]) schon früher unter Annahme einer homogenen, später von mir[2]) für eine beliebige Oberflächenschicht gezeigt. Frühere directe Versuche von mir[3]) beweisen, dass man die Wirkung der Politur durch das Gelatineverfahren nicht völlig beseitigen kann.

Allgemeine Betrachtungen über die elliptische Polarisation des von durchsichtigen Krystallen reflectirten Lichtes.

Ich möchte zunächst einige allgemeine Bemerkungen über die Reflexion an krystallinischen durchsichtigen Medien machen, die so eine Ergänzung zu den Auseinandersetzungen des Hrn. Volkmann[4]) über diesen Gegenstand bilden sollen.

Bezeichnen E_s und E_p die Amplituden des senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisirten einfallenden Lichtes, haben R_s und R_p die analoge Bedeutung für das reflectirte Licht, so liefern die Lichttheorieen, nach denen auch das reflectirte Licht stets linear polarisirt ist, wenn dies für das einfallende stattfindet, die Gleichung:

1) W. Voigt, Wied. Ann. **31.** p. 326. 1887.
2) P. Drude, Wied. Ann. **36.** p. 876. 1889.
3) P. Drude, l. c. p. 532.
4) P. Volkmann, Wied. Ann. **34.** p. 719. 1888.

$$(1)\qquad \frac{R_s}{R_p} = \frac{M.E_s + m.E_p}{n.E_s + N.E_p},$$

worin M, N, m, n Functionen des Einfallswinkels φ und der Orientirung des Spiegels sind. Für gewisse Lagen[1]) des letzteren, sowie für isotrope Körper sind $m = n = 0$.

Die Theorieen verlangen ferner bei Wachsen des φ von 0 auf $\frac{1}{2}\pi$ für R_s/R_p einen Zeichenwesel, der sich vollzieht bei einem Einfallswinkel φ', für den R_s durch Null hindurchgeht. Dieser Zeichenwechsel von R_s kann als eine sprungweise Aenderung der Phase des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Lichtes von 0 auf π gedeutet werden.

Der Winkel φ' bestimmt sich aus der Gleichung:

$$(2)\qquad M.E_s + m.E_p = 0.$$

Man erkennt, dass, falls m nicht Null ist, φ' vom Azimuth des einfallenden Lichtes abhängig ist, und dass auch andererseits zu jedem beliebigen Einfallswinkel ein zugehöriges E_s/E_p gefunden werden kann, welches R_s zu Null macht.

Es werden nun eventuell Abweichungen zwischen den aus der Theorie gezogenen Schlüssen und den Beobachtungen bestehen.

Ueber diese Abweichungen lässt sich, *auch wenn man sich nicht auf den Boden einer bestimmten Theorie zu ihrer Erklärung stellt*, Folgendes sagen:

1) Nach Analogie der bei isotropen Medien beobachteten Erscheinungen wird sich die Phase des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten reflectirten Lichtes allmählich von 0 auf π ändern, und zwar innerhalb eines Bereiches des Einfallswinkels, der den nach Gleichung (2) definirten Winkel φ', d. h. den Winkel, für welchen unter normalen[2]) Verhältnissen R_s verschwinden müsste, einschliesst. — Aus dem oben über φ' Gesagten erhellt, *dass sich bei krystallinischen Medien die elliptische Polarisation um jeden Einfallswinkel lagern*

1) Diese Lagen treten ein, wenn eine optische Symmetrieaxe in die Spiegelnormale, eine zweite in die Einfallsebene fällt, oder wenn bei einaxigen Krystallen der Hauptschnitt mit der Einfallsebene identisch ist.

2) Unter normal sind diejenigen Verhältnisse verstanden, die die Theorie bei der Ableitung der Formel (1) voraussetzt.

kann. Ich werde unten Beobachtungen angeben, die dies bestätigen.

Hinsichtlich des Verhaltens der Amplitude R_s des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten reflectirten Lichtes kann die Abweichung von der Theorie eintreten, dass sie für keinen Einfallswinkel verschwindet und für den Winkel φ', für den sie nach Gleichung (2) verschwinden sollte, sich von Null immer noch um einen kleinen Werth δ unterscheidet. — Ueber die Beziehungen zwischen δ und der Phasenverzögerung kann man nur das sagen, dass letztere existiren muss[1]), falls δ von Null verschieden ist, aber nicht umgekehrt.

2) Nach Analogie der bei isotropen Medien beobachteten Erscheinungen wird das parallel der Einfallsebene polarisirte reflectirte Licht eine merkbare Abweichung von dem seitens der Theorie verlangten Verhalten hinsichtlich Amplitude und Phase nicht zeigen.

3) Das Verhalten von R_s / R_p, sowie der relativen Phasenverzögerung Δ des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Lichtes gegen das in derselben polarisirte ergibt sich nach dem obigen von selbst. Bei streifender Incidenz muss Δ Null sein, denn man kann dann ohne Aenderung der Erscheinungen die reflectirende Fläche ganz fortnehmen, bei senkrechter Incidenz muss Δ sich von π um einen Werth unterscheiden, der von höherer Ordnung kleiner ist, als die für $\mathfrak{R}_p$[2]) gültige absolute Phasenverzögerung. Denn für $\varphi = 0$ kann $\mathfrak{R}_p$ von $\mathfrak{R}_s$ hinsichtlich Phase und Amplitude nur um eine Grösse abweichen, die von der Ordnung der Differenz der Brechungsexponenten des Krystalls ist.[3])

1) P. Drude, Wied. Ann. **36.** p. 535. 1889.

2) $\mathfrak{R}_p$ bedeutet hier eine Abkürzung für das parallel der Einfallsebene polarisirte reflectirte Licht. Diese Abkürzung ist im Folgenden öfter gebraucht.

3) Es ist auffallend, dass Hr. Schmidt gefunden hat (l. c. p. 366), dass Δ beim Uebergang von senkrechter zu streifender Incidenz nicht mehr die Werthe von 0 bis $\frac{1}{2}\lambda$ durchliefe. Ich kann hierfür weder in der Schmidt'schen Arbeit eine auf ein Experiment gegründete Angabe finden, noch ist es denkbar, wenigstens nicht solange die absolute Phasenverzögerung von $\mathfrak{R}_p$ unter die Grenze des Messbaren fällt, eine solche Erscheinung constatiren zu können.

Ueber die genannten Abweichungen zwischen ursprünglicher Theorie und Erfahrung lässt sich noch weiteres sagen, *wenn man zu ihrer Erklärung die Vorstellung einer natürlichen oder künstlichen Oberflächen- oder Uebergangsschicht benutzt.* Ich will hier die diesbezüglichen Formeln nicht angeben, sondern hoffe, an einer anderen Stelle ausführlicher darauf zurückkommen zu können. Ich will hier nur bemerken, dass die Methode, wie ich sie bei isotropen Körpern angewandt habe, sich auch auf krystallinische ausdehnen lässt, und ich auf diesem Wege die Formeln für die allgemeinste krystallinische Oberflächenschicht, die denkbar ist, d. h. falls die Brechungsexponenten und die Lage der optischen Axen eine beliebige continuirliche oder discontinuirliche Function der Dicke der Schicht sind, aufgestellt habe.

Selbst in diesem allgemeinsten Falle erhält man analog wie bei isotropen Körpern für durchsichtige Medien das Resultat, dass die Phase von $\mathfrak{R}_s$ eine Verzögerung erleidet, die in der Nähe des Einfallswinkels φ', für den beim Fehlen der Oberflächenschicht die Amplitude von $\mathfrak{R}_s$ verschwinden würde, merkbar wird und für φ' selbst den Werth $\frac{1}{4}\lambda$ erreicht[1]), dass die Amplitude von $\mathfrak{R}_s$ selbst bei Einfallswinkeln, in denen schon eine Verzögerung der Phase merklich ist, von der Oberflächenschicht nicht beeinflusst wird; nur für den Winkel φ' selbst oder in seiner nächsten Umgebung hat die Amplitude von $\mathfrak{R}_s$ nicht den Werth Null, sondern einen kleinen Betrag δ, den die Theorie mit der auftretenden Phasenverzögerung durch eine Relation verbindet.

Es kann aber eintreten, dass für die Beobachtungen δ unmerklich klein, während die Phasenverzögerung wohl merkbar ist.[2])

Für das in der Einfallsebene polarisirte Licht $\mathfrak{R}_p$ erhält man das Resultat, dass, falls man gewisse Azimuthe des ein-

1) Nach dieser Theorie bestätigt sich daher die Volkmann'sche (l. c. p. 725) Vermuthung, dass bei Krystallen der Grad von erreichbarer Polarisation durch Reflexion ein höherer sei, als bei isotropen Medien, nicht.

2) Dieser Punkt machte es schwierig, die von der Theorie gelieferte Relation zwischen δ und Δ an Beobachtungen zu prüfen. Bei den bis jetzt angestellten Beobachtungen ist entweder δ gar nicht bestimmt oder zu ungenau.

fallenden Lichtes ausschliesst, für die E_p sehr klein ist, dann die Phase von $\mathfrak{R}_p$ theoretisch zwar eine Verzögerung erleidet, die jedoch stets so klein ist, dass sie durch Beobachtungen nicht zu constatiren sein wird. Die Amplitude R_p wird durch die Oberflächenschicht nicht beeinflusst.

Schliesst man dagegen nicht aus, dass E_p auch sehr kleine Werthe annehmen könne, so kann man für $\mathfrak{R}_p$ abweichend von dem für isotrope Medien gültigen Verhalten, den Schluss ziehen, dass es sich analog wie $\mathfrak{R}_s$ verhält, und dass der Einfluss der Oberflächenschicht sich in der Umgebung eines Winkels φ'' geltend macht, für den bei Fehlen der Schicht die Amplitude R_p verschwinden müsste. Dieselbe hat dann aber für alle Einfallswinkel sehr kleine Werthe, sodass auch in diesem Falle der Einfluss der Oberflächenschicht auf $\mathfrak{R}_p$ experimentell kaum zu ermitteln wäre.

Das Verhalten von R_s / R_p ergibt sich aus dem Vorstehenden von selbst. Nur für sehr kleine E_p können complicirte Verhältnisse eintreten, die aber hier, als von praktisch geringem Interesse, übergangen werden mögen.

Wir sehen, dass sich das Gebiet der elliptischen Polarisation um alle Einfallswinkel lagern kann. Wenn man einen Krystall auf die elliptische Polarisation, die durch Reflexion linear polarisirt einfallenden Lichtes entsteht, untersuchen will, so handelt es sich darum, die Bedingungen so zu wählen, dass die elliptische Polarisation möglichst gut messbar wird. Wir wollen sehen, welcher Einfallswinkel φ' sich hierfür am besten eignet.[1])

Zur Beurtheilung der Grösse der elliptischen Polarisation kommt es darauf an, die relative Verzögerung Δ für zwei Einfallswinkel zu messen, die dem Winkel φ' von zwei Seiten möglichst nahe kommen.

Die Annäherung lässt sich um so vollständiger erreichen, je grösser R_s ist. Zeigt die Beobachtung, dass R_s auch

1) φ' ist im Folgenden nicht als der Winkel definirt, für den die Amplitude von R_s thatsächlich verschwindet, sondern als der Winkel, für den sie im normalen Falle verschwinden müsste. φ' ist einfach durch die Gleichung (2) als Function des Azimuths des einfallenden Lichtes und der Orientirung des Krystalls gegeben.

für den Winkel φ' sich noch merklich von Null unterscheidet, so kann man Δ für $\varphi = \varphi'$ selbst messen. Ist dies nicht der Fall, so kommt es auf die starke Aenderung von R_s mit φ an. Bei der Beurtheilung der Abhängigkeit der Amplituden vom Einfallswinkel kann man mit grosser Annäherung die Gleichung (1) benutzen, die mit voller Strenge eventuell nicht mehr gültig ist. Man sieht, dass es so auf das Verhalten der Functionen $\partial M / \partial \varphi$, $\partial m / \partial \varphi$ ankommt. Man könnte daher denjenigen unter den Winkeln φ' für den geeignetsten halten, φ_0', für den die Aenderung von R_s mit φ ein Maximum ist. Es wäre dann für eine bestimmte Orientirung eines krystallinischen Spiegels dieser Werth φ_0' und ein zugehöriges Azimuth des einfallenden Lichtes bestimmt, denn zu der Gleichung (2) käme noch:

$$\frac{\partial^2 M}{\partial \varphi^2} E_s + \frac{\partial^2 m}{\partial \varphi^2} E_p = 0, \tag{3}$$

und (2) und (3) lassen φ_0' und E_s / E_p bestimmen.

Indess empfiehlt es sich noch mehr, in der Nähe eines anderen Winkels φ' Beobachtungen für Δ anzustellen. Der Compensator, mit welchem Δ gemessen wird, gestattet nämlich die genauesten Einstellungen, falls $R_s = R_p$ ist. Ich habe daher schon bei den früheren Beobachtungen[1]) an isotropen Medien den Analysator auf diese Bedingung fest eingestellt gelassen und den Polarisator auf Dunkelheit gedreht, d. h. das Azimuth des einfallenden Lichtes so gewählt, dass stets $R_s = R_p$ war.

Unter diesen Bedingungen erhält man für jede Orientirung der Krystallfläche nur einen Winkel φ' (er möge mit $\bar{\varphi}$ bezeichnet werden) und ein zugehöriges Azimuth $\overline{E_s} / \overline{E_p}$ des einfallenden Lichtes.

Die Bedeutung von $\bar{\varphi}$ und $\overline{E_s} / \overline{E_p}$ ist die, *dass unter ihnen überhaupt kein Licht reflectirt würde, falls die elliptische Polarisation fehlte, d. h. die Gleichung (1) strenge Gültigkeit besässe.*

Sie lassen sich bestimmen aus den Gleichungen:

$$M . E_s + m . E_p = 0, \qquad n . E_s + N . E_p = 0. \tag{4}$$

---

1) P. Drude, Gött. Nachr. **11.** p. 275. 1888. Wied. Ann. **36.** p. 532. 1889.

Die Definition von $\bar{\varphi}$ lässt sich auch direct auf isotrope Körper und die Fälle, wo $m=n=0$ sind, übertragen. Da N nicht verschwinden kann, so erhält man in diesen Fällen:

$$\overline{E}_p = 0, \quad M = 0.$$

Letztere Gleichung liefert den Polarisationswinkel.

Der so definirte Winkel $\bar{\varphi}$ scheint in praxi mit φ_0' nahe zusammenzufallen.

Diese Betrachtungen unterscheiden sich von denen des Hrn. Volkmann dadurch, dass sie nur an das reflectirte Licht anknüpfen und nicht an das durchgehende. Dass dies berechtigt ist, erkennt man nicht nur auf Grund der Vorstellung einer Oberflächenschicht, sondern auch ohne sich eine bestimmte Erklärung über das Zustandekommen der elliptischen Polarisation zu machen. Es muss für die Erscheinungen der elliptischen Polarisation gleichgültig sein, wieviel durchgehende Wellen zu Stande kommen, es entsteht in jedem Falle nur eine reflectirte Welle.

Hr. Schmidt[1]) behauptet, dass, wenn man nicht im uniradialen Azimuth, d. h. bei demjenigen Azimuth des einfallenden Lichtes, für das nur eine gebrochene Welle zu Stande kommt, beobachte, durch eine Superposition der Wirkungen der extraordinären und ordinären Welle auf das reflectirte Licht die Erscheinung der elliptischen Polarisation verdeckt werde. — Dem gegenüber muss ich sagen, dass dies nur für gewisse specielle Orientirungen der Krystallfläche und bestimmte Azimuthe des einfallenden Lichtes denkbar sei, und zwar dann, wenn in dem uniradialen Azimuth, welches der ordinären Welle entspricht, positive elliptische Polarisation auftrete, dagegen in dem Azimuth, welches der extraordinären Welle entspricht, negative, und wenn das Azimuth des einfallenden Lichtes so gewählt ist, dass der Einfluss der beiden Wellen gleich stark wird.

Nun ist aber an Spaltflächen auch von Hrn. Schmidt nur positive Ellipticität beobachtet, ich habe ferner für die verschiedensten Orientirungen der reflectirenden Fläche nur äusserst kleine und positive Ellipticität erhalten, und ausserdem habe ich stets bei jeder Lage der Fläche das Azimuth

1) K. E. F. Schmidt, l. c. p. 369.

des einfallenden Lichtes geändert, ohne dass sich ein Einfluss auf die Grösse der Verzögerung Δ merkbar gemacht hätte.

Demnach möchte wohl die Behauptung des Hrn. Schmidt hinfällig sein. — Um jedoch noch eventuellen Einwänden vorzubeugen, habe ich eine Beobachtungsreihe unter denselben Bedingungen wie Hr. Schmidt, d. h. in uniradialem Azimuth, angestellt. Ich theile sie unten mit.

Beobachtungen.

Die Beobachtungsmethode ist dieselbe, die ich früher bei durchsichtigen Medien anwandte. Ich verweise daher betreffs der Apparate auf die frühere Beschreibung.[1])

Ich will hier nur hervorheben, dass die besondere Construction des Compensators, mit welchem die relative Verzögerung Δ gemessen wurde, die Anwendnng eines auf Parallelstrahlen eingestellten Fernrohrs erlaubte, und dass ich ferner mit Sonnenlicht ohne Abblendung durch rothe Gläser beobachtete. Beide Punkte lassen eine grosse Helligkeit zu, sodass die Genauigkeit der Einstellungen eine höhere war, als die von Hrn. Schmidt erreichte.[2]) — Dass mit weissem Licht genau einzustellen möglich war, lag daran, dass die auftretende Verzögerung sehr klein war, sodass der Compensator stets in der Nähe seines Nullpunktes stand, welcher sich für alle Farben gleich verhält.

In betreff dieses Nullpunktes sei noch bemerkt, dass er sich etwas verschob[3]), wenn die Lichtstrahlen unsymmetrisch die Fernrohre durchsetzten. Dies war bei den Beobachtungen öfter der Fall. Das Sonnenlicht fiel nämlich ohne Anwendung einer Sammellinse auf die ca. 1,5 mm Durchmesser haltende kreisrunde Oeffnung des Collimatorrohres. Dies hat einen doppelten Vortheil: einmal sah man das Bild der Oeffnung auf der Krystallfläche projicirt, und man konnte so in allen Orientirungen der Fläche dieselbe Stelle als Spiegel benutzen. Ausserdem kann man infolge der Klein-

1) P. Drude, Wied. Ann. 34. p. 489. 1888.
2) K. E. F. Schmidt, l. c. p. 362 Anm. 1.
3) cf. P. Drude, l. c. p. 513.

heit der reflectirenden Stelle (ca. 2 qmm) sich dieselbe auf der Spaltfläche aussuchen, und dies ist bei Medien, die, wie der Kalkspath, nur in kleinen Ausdehnungen wirklich gute Spaltflächen aufweisen, durchaus nöthig. Es wurden zu den Beobachtungen stets Stellen benutzt, die ein sehr gutes reflectirtes Oeffnungsbild ohne jeden diffusen Lichtschein aufwiesen.

Es wäre ja auch leicht möglich gewesen, die Lichtstrahlen stets central durch Collimator und Fernrohr zu leiten, indess ist die genaue Kenntniss des Nullpunktes des Compensators hier gar nicht erforderlich. Bei sogenannter positiver elliptischer Polarisation muss nämlich für Einfallswinkel, die kleiner als $\bar{\varphi}$ sind, bei dem von mir benutzten Apparate der Compensator eine Zahl aufweisen, die über dem Nullpunkte liegt, für Einfallswinkel, die grösser als $\bar{\varphi}$ sind, eine unter ihm liegende Zahl, immer vorausgesetzt, dass man den Compensator in den dem Nullpunkt möglichst benachbarten Lagen benutzt.

Es kommt nun bei Beurtheilung der Grösse der Ellipticität nur auf die Differenz in den auf beiden Seiten von $\bar{\varphi}$ beobachteten Einstellungen an. Es ist demgemäss in der Berechnung der Beobachtungen so verfahren, dass als Nullpunkt das Mittel aus den beiden Compensatoreinstellungen genommen ist, die sich für zwei um 1° oder mehr nach der positiven und negativen Seite von $\bar{\varphi}$ abweichende Einfallswinkel ergeben. Der so berechnete Nullpunkt weicht von dem direct beobachteten (36,11) meistens nur um ca. zwei Trommeltheile (36,13 bis 36,09) ab.[1]) 17,84 Umdrehungen des Compensators entsprechen der Verzögerung einer Wellenlänge (für Natriumlicht).

1) Ich konnte es durch stark seitliche Abblendung erreichen, dass sich der Nullpunkt um 14 Trommeltheile verschob. Dies scheint vielleicht eine Erklärung dafür zu liefern, dass sich, wie ich früher angab (Wied. Ann. 34. p. 494. 1888) der Nullpunkt bei Aenderung der Stellung des Analysators und Polarisators verschob. Jedenfalls ist eine Erklärung durch eine prismatische Gestalt der Nicols, wie sie Hr. Schmidt gibt (l. c. p. 361, Anm. 1), nicht zulässig, da der schwarze Streifen stets auf das Fadenkreuz eingestellt wurde, und sich die Lage des ersteren nicht änderte, auch wenn man den Collimator um Winkel verschob, die die Ablenkung der Nicols weit überstiegen.

Die Spaltflächen wurden auf ein Liebisch'sches Totalreflectometer mit abgenommenem totalreflectirendem Prisma gesetzt. Es konnte so leicht das Azimuth des Hauptschnittes gegen die Einfallsebene bestimmt werden. Die Orientirung der Fläche erforderte allerdings immerhin einige Zeit, sodass mindestens 8 Minuten nach der Spaltung verstrichen sind, bevor Einstellungen gemacht wurden.

Betreffs des Sinnes der Kreistheilungen von Polarisator (P), Analysator (A) und Reflectometer (T) sei bemerkt, dass, falls man A mit P zur Deckung bringen könnte (d. h. für $\varphi = 0$) und T so gestellt wurde, dass der an ihm haftende Spiegel das von P herrührende Licht nach A reflectirt, dann alle drei Theilungen in demselben Sinne verlaufen. Für $P = 42^0\,43'$ ist $E_p = 0$, für $A = 48^0 21'$ ist $R_s = 0$. Es möge mit ω das Azimuth des Hauptschnittes der Kalkspathfläche gegen die Einfallsebene bezeichnet werden, und zwar sei $\omega = 0^0$, wenn die stumpfe Ecke des Rhomboëders nach dem Collimator zu liegt. Zeigt der (feste) Nonius an T für diese Stellung den Werth T_0, so soll er für das Azimuth ω den Werth $T_0 + \omega$ zeigen. — Das sei hier bemerkt, um später die gegenseitigen Lagen der Azimuthe unzweideutig erkennen zu lassen.

Die Beobachtungen wurden in der Weise angestellt, dass der Analysator so gedreht wurde, dass $R_s = R_p$ war ($A = 3^0\,21'$ Stellung I), dann wurde Compensator (C) und Polarisator (P) auf Dunkelheit gedreht. Sodann wurde $R_s = -R_p$ gemacht ($A = 93^0\,21'$, Stellung II) und wieder C und P auf Dunkelheit eingestellt. Ist $P_I = P_{II}$, so kann man A beliebig drehen, es bleibt stets dunkel, da überhaupt kein Licht reflectirt wird. φ ist in diesem Falle identisch mit $\overline{\varphi}$.

Weicht φ von $\overline{\varphi}$ um einen kleinen Winkel ab, so müssen P_I und P_{II} verschieden sein, und zwar müssen deren Differenzen von annähernd gleicher Grösse, jedoch entgegengesetztem Zeichen sein für zwei Winkel φ, die von $\overline{\varphi}$ um gleich viel nach beiden Seiten abweichen, die Summe $P_I + P_{II}$ muss constant bleiben. Dieselbe variirt dagegen mit ω. Für $\omega = 0$ verhält sich der Krystall hinsichtlich der Reflexion wie ein isotroper Körper, es ist $m = n = 0$. In diesem Falle

muss also $(P_I + P_{II}) / 42^0\ 43'$ sein. Aus den Beobachtungen folgen meist um einige Minuten höhere Werthe von $P_I + P_{II}$, es mag dies daran liegen, dass Collimator und Fernrohr an langen Armen angeschraubt werden, sodass sich die früher bestimmten Normalstellungen um diesen Betrag geändert haben können. Eine neue directe Festlegung derselben ist unterblieben, da hier die Einstellungen des Polarisators nur dazu dienen sollen, den Werth von $\bar{\varphi}$ zu ermitteln.

Ich theile hier die Resultate der Beobachtungen an einigen Flächen mit; dieselben sind ca. 10—15 Minuten nach der Spaltung vorgenommen, bei Fläche *F* nach etwa $1^1/_2$ Stunden. Die Ziffern I und II beziehen sich auf die oben erwähnten beiden Analysatorstellungen. *P* ist das Mittel von meist zweimaligen, *C* meist viermaligen Einstellungen. Letztere weichen im allgemeinen um höchstens acht Trommeltheile, d. h. um 0,0045 λ voneinander ab. Δ ist in Wellenlängen angegeben. Für andere als die in den Tabellen angeführten Einfallswinkel ergab sich Δ als nicht merkbar von 0, resp. 0,5 verschieden.

Tabelle I.

Frische Fläche *A*.

$\omega = 0.$

φ		*P*	*C*	Δ
56° 30′	I	44° 26′	36,24	0,5—0,006
	II	41 43	36,22	
57 0	I	43 41	36,50	0,5—0,018
	II	42 24	36,40	
57 30	I	42 58	—	—
	II	43 2	—	
58 0	I	42 6	35,91	+0,012
	II	43 51	35,91	
58 30	I	41 24	36,04	+0,006
	II	44 32	36,01	

Tabelle II.

Frische Fläche *F*. $\omega = 0$.

φ		P	C	Δ
56° 30′	I	44° 12′	36,19	0,5—0,007
	II	41 22	36,14	
57 0	I	43 26	36,45	0,5—0,023
	II	42 12	36,45	
57 30	I	42 42	—	—
	II	42 50	—	
58 0	I	42 4	35,65	+0,022
	II	43 31	35,66	
58 30	I	41 24	35,91	+0,007
	II	44 20	35,92	

Tabelle III.

Frische Fläche *E*. $\omega = -90°$.

[Für $\omega = 0°$, $\varphi = 57°$, $C = 36,40$.]

φ		P	C	Δ
59° 0′	I	46° 52′	36,24	0,5—0,006
	II	43 46	36,26	
59 30	I	46 4	36,51	0,5—0,017
	II	44 38	36,39	
60 0	I	45 18	—	—
	II	45 10	—	
60 30	I	44 16	35,72	+0,021
	II	46 14	35,82	
61 0	I	43 30	36,00	+0,006
	II	47 0	36,03	

Tabelle IV.

Frische Fläche *B*. $\omega = 0$.

φ		P	C	Δ
57° 0′	I	43° 43′	36,43	0,5—0,015
	II	42 4	36,46	
58 0	I	42 2	36,06	+0,007
	II	43 32	36,06	

Es folgen jetzt einige Beobachtungen an älteren Flächen. *A* ist zwei Tage ruhig in der Stellung belassen, in der es frisch beobachtet war, und gab dann folgende Werthe:

Tabelle V.

Alte Fläche *A*. $\omega = 0$.

φ		*P*	*C*	Δ
57° 0′	I	43° 42′	36,90	0,5—0,039
	II	42 25	36,76	
58 30	I	41 27	35,84	+0,016
	II	44 32	35,86	

Ich theile die Compensatoreinstellungen für *A* ausführlich hier mit. Die erste Hälfte bezieht sich auf Stellung I, die zweite auf II, sie sind durch — getrennt.

$\varphi = 57^0$. Frisch: 36,49; 36,52; — 36,47; 36,34.
Alt: 36,89; 36,91; — 36,78; 36,74.

$\varphi = 58^0 30'$. Frisch: 36,07; 35,99; 36,06; — 36,03; 36,01; 36,00.
Alt: 35,86; 35,82; — 35,86; 35,87.

Es ist also wenn auch ein geringes Anwachsen der Ellipticität mit der Zeit constatirt.

Ich lasse noch die Beobachtungen an zwei zwei Tage alten Flächen *C* und *D* folgen. Bei *D* war gesehen, dass es nach dem Spalten durch Näherung des Fingers sich mit einem Wasserhäutchen bedeckt hatte, das allerdings sofort darauf verdunstete.

Tabelle VI.

		Fläche *C*. $\omega = 0$.			Fläche *D*. $\omega = 0$.		
φ		*P*	*C*	Δ	*P*	*C*	Δ
57°	I	43° 46′	36,62	0,5—0,033	43° 22′	36,84	0,5—0,034
	II	42 14	36,74		42 10	36,80	
58	I	42 12	35,48	+0,033	42 0	35,62	+0,034
	II	43 42	35,53		43 32	35,57	

Im Folgenden ist eine Beobachtungsreihe enthalten, die an der Fläche *F* unter denselben Bedingungen, wie sie Hr. Schmidt an einer Spaltfläche festgelegt hat, erhalten sind.[1])

1) K. E. F. Schmidt, l. c. p. 364. Tabelle IV.

Es sind zu dem Zweck an einem durchsichtigen Spaltstück für $\omega = 4^0\, 42'$ [1]) die uniradialen Azimuthe für die extraordinären Wellen experimentell ermittelt, dann wurde das Spaltstück fortgenommen und durch F ersetzt. Die Beobachtungen sind dicht den für F bei $\omega = 0$ angestellten vorhergegangen. Unter Δ' sind die Werthe angeführt, wie sie Hr. Schmidt beobachtet hat.

Tabelle VII.

Frische Fläche F.

$\omega = 4^0\, 42'$. Extraordinäre Welle.

φ	A	P	C	Δ	Δ'
54° 50′	31° 43′	55° 18′	36,10	0,5—0,002	0,5—0,02
56 20	41 32	55 53	36,11	0,5—0,008	0,5—0,07
56 50	44 40	56 21	36,14	0,5—0,004	0,5—0,11
57 20	47 28	56 25	—	—	0,5—0,26
57 50	50 36	56 47	35,74	+0,018	+0,12
58 50	56 3	57 9	35,98	+0,004	+0,04
60 50	66 9	57 51	36,02	+0,002	+0,02

Zur Beurtheilung der Genauigkeit der Compensatoreinstellungen theile ich sie hier vollständig mit:

$\varphi = 54^0$ 50′: 36,08—36,11—36,11—36,11.
$\varphi = 56$ 20: 36,25—36,05—36,11—36,04.
$\varphi = 56$ 50: 36,21—36,14—36,16—36,09—36,13—36,11—36,17—36,10.
$\varphi = 57$ 50: 35,75—35,84—35,88—35,62—35,75—35,71—35,60—35,77.
$\varphi = 58$ 50: 35,96—35,93—36,00—35,96.
$\varphi = 60$ 50: 36,04—36,00—36,02—36,02.

Aus den obigen Tabellen folgt, dass die Anordnung des Experiments, wie sie Hr. Schmidt getroffen hat, für die Compensatoreinstellung nicht sehr günstig war; denn es ist R_s stets sehr klein gegen R_p. ω hätte noch kleiner gewählt werden müssen.

Ich theile im Folgenden die Resultate mit, welche ich an einer Fläche G in verschiedenen Azimuthen ω erhalten habe. Die Fläche G zeigte, da sie nicht ganz frisch war, eine verhältnissmässig starke elliptische Polarisation, wenigstens eine von der Grösse der bei den alten Flächen A, C, D

---

1) In der citirten Arbeit steht $4^0\, 72'$. Es ist dies als Druckfehler angesehen. Es kommt aber auf die genaue Grösse von ω gar nicht an.

erhaltenen. Sie hatte aber den Vorzug, der bei Kalkspath sehr schwer zu erreichen ist, dass in allen Azimuthen scharfe Bilder erhalten wurden, wenigstens bei Anwendung von Sonnenlicht, d. h. bei Benutzung einer kleinen spiegelnden Stelle. Ich bemerke, dass für einige Azimuthe, nämlich bei denjenigen der Tabelle, für die nur bei drei Einfallswinkeln beobachtet ist, nicht Sonnenlicht, sondern das Licht eines im Linnemann'schen Knallgasbrenner glühenden Zirkonerdepräparates benutzt wurde, da die Sonne selten schien. In diesem Falle ist eine grössere Stelle als Spiegel benutzt, die Bilder waren nicht scharf, die Ellipticität daher auch etwas grösser. Ich komme darauf weiter unten zurück.

Tabelle VIII.

Fläche G.

ω	0^0		$-\frac{1}{8}\pi$		$-\frac{1}{4}\pi$		$-\frac{3}{8}\pi$	
P_S	42^0 58′		42^0 29′		42^0 30′		43^0 42′	
φ	57 22		57 45		58 36		59 31	
φ	C_D	P_D	C_D	P_D	C_D	P_D	C_D	P_D
56,5°	+0,43	+2,7°						
57,0								
57,5	—	−0,6			+0,25	+3,5°		
58,0			—	−0,7°	+0,38	+2,2		
58,5	−0,43	−3,3			—	+0,3	+0,39	+3,6°
59,0					−0,51	−1,2		
59,5					−0,25	−2,7	—	+0,2
60,0								
60,5							−0,39	−3,2
61,0								

ω	$-\frac{1}{2}\pi$		$-\frac{5}{8}\pi$		$-\frac{3}{4}\pi$		$-\frac{7}{8}\pi$	
P_S	45^0 19′		46^0 38′		46^0 30′		45^0 6′	
φ	60 0		59 37		58 45		57 50	
φ	C_D	P_D	C_D	P_D	C_D	P_D	C_D	P_D
56,5°							+0,18	+3,7°
57,0							+0,36	+2,3
57,5					+0,23	+3,5°	—	+0,6
58,0					+0,39	+2,8	—	−0,3
58,5			+0,38	+3,5°	—	+0,6	−0,37	−2,1
59,0	+0,22	+3,2°				−0,7	−0,17	−3,5
59,5	+0,54	+1,7	—	+0,4	−0,42	−2,7		
60,0	—	−0,1			−0,23	−4,0		
60,5	−0,49	−1,8	−0,38	−3,2				
61,0	−0,22	−3,4						

(Fortsetzung der Tabelle VIII.)

ω	— π		$\frac{1}{8}\pi$		$\frac{3}{4}\pi$		$\frac{3}{8}\pi$	
P_S	42° 56′		40° 42′		39° 15′		39° 24′	
$\overline{\varphi}$	57 22		57 45		58 45		59 30	
φ	C_D	P_D	C_D	P_D	C_D	P_D	C_D	P_D
56,5°			+0,17	+8,6°				
57,0			+0,28	+2,3				
57,5	—	−0,3°	—	+0,5				
58,0			—	−0,6				
58,5			−0,38	−2,2	—	+0,6°	+0,31	+3,0°
59,0			−0,16	−3,7				
59,5							—	+0,0
60,0								
60,5							−0,31	−3,3
61,0								

ω	$\frac{1}{2}\pi$		84° 50′		39° 50′	
P_S	40° 24′		40 52		48° 24	
$\overline{\varphi}$	60 0		59 55		58 25	
φ	C_D	P_D	C_D	P_D	C_D	P_D
56,5°						
57,0						
57,5					+0,18	+2,7°
58,0					+0,69	+1,4
58,5						−0,3
59,0			+0,27	+3,0°	−0,55	−1,6
59,5			+0,65	+1,5	−0,17	−3,5
60,0			—	−0,3		
60,5			−0,65	−1,9		
61,0	−0,17	−3,5°	−0,27	−3,6		

In der Tabelle bedeutet P_S das Mittel aus $\frac{1}{2}(P_I + P_{II})$ für constantes ω und variables φ. Unter P_D ist die Differenz $P_I - P_{II}$ verstanden, unter C_D die Differenz zwischen der beobachteten Compensatoreinstellung und dem Nullpunkt. C_D ist das Mittel aus je vier Beobachtungen. $\overline{\varphi}$ ist aus den Beobachtungen für P_D interpolirt, nämlich als derjenige Einfallswinkel φ, für den P_D verschwinden muss. Wo in der Rubrik für C_D ein Strich steht, bedeutet das, dass es nicht möglich war, den Compensator einzustellen, da das Bild bei Drehung der Schraube desselben gleichmässig dunkel blieb.

Ich theile schliesslich noch zwei Beobachtungsreihen mit, die zeigen sollen, dass man durch Variation des Azimuths ε des einfallenden Lichtes es erreichen kann, dass

sich die elliptische Polarisation um die verschiedensten Winkel lagert.

Die Beobachtungen beziehen sich auf die Fläche G, im Azimuth $\omega = -90^0$. In den vorigen Tabellen lagerte sich die elliptische Polarisation für diesen Fall um $\varphi = 60^0$.

Es ist nun auch für $\varphi = 59^0$ und $\varphi = 50^0$ der Analysator A auf $48^0\ 21'$ eingestellt, d. h. $R_s = 0$ gemacht, und dann die zugehörigen Stellungen des Polarisators, in denen Dunkelheit eintrat, ermittelt.

Tabelle IX.

Fläche G. $\omega = -90^0$.

φ	A	P	C	Δ
58°	51° 28'	17° 13'	36,72	0,5—0,033
59	48 21	17 13	—	—
60	45 4	17 13	35,53	+0,033
45°	49° 48'	324° 0'	36,42	0,5—0,025
50	48 21	324 0	—	—
55	47 16	324 0	35,53	+0,025

Man sieht, wie für kleinere Winkel φ' (50°) R_s weit schwächer variirt, als in der Nähe von $\overline{\varphi}$, und dass sich die elliptische Polarisation um jeden Einfallswinkel lagern kann. Die von Hrn. Schmidt gemachte Beobachtung[1]) der Abhängigkeit des elliptischen Polarisationsgebietes vom Azimuth ω hat daher ohne Angabe des Azimuths des einfallenden Lichtes keine Bedeutung.

Discussion der Beobachtungen.

Die Tabellen zeigen deutlich, dass bei der Reflexion linear polarisirten Lichtes an Kalkspathspaltflächen elliptische Polarisation zwar vorhanden ist, dass sie aber ausserordentlich klein ist im Vergleich mit der an polirten Flächen beobachteten. Dieselbe wächst mit der Zeit, wenn auch nur langsam, aber durchaus merkbar. Das früher gefundene Resultat, dass ich an Kalkspath nur eine Maximalverzögerung von 0,0168 λ beobachtet habe, ist an frischen Flächen hier bestätigt. *Ich brauche daher die früher infolge dieser Beobachtungen ausgesprochenen Sätze nicht zu ändern.*

1) Schmidt, l. c. p. 370.

Ausserdem zeigen die Tabellen, dass R_s für einen bestimmten Einfallswinkel $\overline{\varphi}$ nicht merklich von Null abweicht. Für $\omega = 0$ ist er identisch mit dem aus der Formel (2) berechneten $57^0\,22'$, für andere Azimuthe ist die Berechnung unterblieben.

Die Abhängigkeit der Erscheinungen vom Azimuth ω zeigt die Tabelle VIII. Die elliptische Polarisation knüpft sich nur an den Winkel $\overline{\varphi}$, wie die Theorie verlangt. Sie ist ferner stets positiv. Ich will bemerken, dass durch die Tabelle VIII nur Lagerung und Sinn der Ellipticität gegeben werden soll, die numerischen Werthe von Δ sind bei ihrer Kleinheit, und da in verschiedenen Azimuthen zum Theil mit Sonnen-, zum Theil mit Zirkonlicht beobachtet ist, nicht genau genug, um durch sie irgend welche Fragen über die Constitution einer eventuellen Oberflächenschicht, z. B. ob sie isotrop oder anisotrop sei, entscheiden zu wollen.

Die Tabelle VIII zeigt ferner, dass $\overline{\varphi}$ symmetrisch um die Azimuthe $\omega = 0^0$ und $\omega = 90^0$ liegt. Setzt man $\overline{E_p}/\overline{E_s} = \operatorname{tg} \overline{\varepsilon}$, so sieht man, dass $\overline{\varepsilon} = 0$ ist für $\omega = 0$ und $\omega = \pi$, da dann der Polarisator fast in der Lage steht, in welcher $E_p = 0$ (cf. p. 275). $\overline{\varepsilon}$ hat gleich grosse, aber entgegengesetzte Werthe für Azimuthe ω, die symmetrisch zum Hauptschnitt liegen.

Um eine deutliche Anschauung von diesen Verhältnissen zu gewinnen, ist eine Figur (Fig. 7) gezeichnet. Die Werthe von $\overline{\varepsilon}$ sind von dem Kreise $\overline{\varepsilon} = 0$ zu beiden Seiten längs der Radien aufgetragen, ebenso die Werthe von $\overline{\varphi}$ von einem Kreise, der dem Werth $\varphi = 58{,}7^0$ — dem Mittelwerth — entspricht.

Ich bin überzeugt, dass sich die so experimentell gefundenen Ergebnisse auch durch analytische Discussion aus der Formel (1) ableiten lassen werden. Diese Berechnung ist aber als aus dem Rahmen des hier zu Behandelnden fallend, unterblieben.

Tabelle VII lässt den Unterschied zwischen den Beobachtungen des Hrn. Schmidt und meinen deutlich hervortreten. Hrn. Schmidt ist es sogar gelungen, für den Winkel $\overline{\varphi}$ selbst den Compensator einzustellen, was für eine gewisse Grösse von R_s spricht. Leider lässt sich dieselbe nicht aus den Schmidt'schen Beobachtungen entnehmen, da die An-

gaben über die Analysatorstellungen fehlen, aber schon der Umstand, dass es bei allen Spaltflächen möglich war, den den Compensator für $\varphi = \varphi'$ einzustellen, lässt erkennen, ein wie grosser Unterschied zwischen den Schmidt'schen und meinen Resultaten besteht.

Die Erklärung dieses Unterschiedes ist vielleicht in Folgendem zu suchen:

Hr. Schmidt gibt an [1]), dass infolge der mangelhaft reflectirenden Fächen die Streifen im Compensator verwaschen waren, und infolge dessen die Einstellung schwierig, dass ferner nur ein kleiner Flächentheil bei Abblendung des übrigen benutzt werden konnte, der von faserigen Bezügen frei war.

Ich hebe dem gegenüber hervor, dass bei den von mir bei Sonnenlicht angestellten Beobachtungen die reflectirten Bilder tadellos scharf und ohne jeden diffusen Lichtschein waren. Es ist dies bei Kalkspath schwer zu erreichen, vorzüglich im Azimuth $\omega = 90^0$, da meist kleine Riefen parallel dem Hauptschnitt verlaufen, welche das Bild hauptsächlich stören, wenn sie senkrecht zur Einfallsebene liegen. — Ich habe beobachtet, dass, wenn obige Versuchsbedingungen nicht erfüllt waren, dann stärkere elliptische Polarisation auftrat. So wurden bei der Fläche F für $\omega = 90^0$ und $\varphi = 62^0\ 30'$ Compensatoreinstellungen gefunden, deren Mittel 35,23 war, d. h. bei einem Winkel, der sich um 2^0 von $\bar{\varphi}$ entfernte, eine Verzögerung von $0{,}05\,\lambda$.

Bei einer anderen Fläche, welche, wie eine Besichtigung mit dem Mikroskop ergab, sehr viele kleine Riefen hatte, zeigte sich eine elliptische Polarisation von erheblicher Grösse, sowohl für $\omega = 0$, als $\omega = 90^0$, beidemal in positivem Sinne. Es verschwand ε für keinen Einfallswinkel, sondern hatte die Minimalgrösse $2^0\ 12'$. Ich möchte aber nicht entschieden behaupten, dass die Riefen allein diese starke Elliptioität hervorgerufen hätten, da die Fläche matt aussah, und ich nicht mehr constatiren konnte, ob sie durch Spaltung frisch hergestellt war. Jahre alte Flächen zeigen immer sehr starke elliptische Reflexion.

---

1) Schmidt, l. c. p. 357 u. 361.

Dass Beugungserscheinungen den Werth von $\varDelta$ auch beim direct reflectirten Bild beeinflussen, habe ich durch monatelange Beobachtung an Metallen genugsam constatiren können. Daher ist auch eine Abblendung durch Schirme, wenn die benutzte Fläche sehr klein ist, hier gefährlich, und die Anordnung ist besser so zu treffen, dass, wie ich verfuhr, eine kleine Stelle ohne abblendende Schirme benutzt wird.

Es können aber die Störungen des reflectirten Bildes nicht nur durch die Beschaffenheit der Oberfläche hervorgerufen werden, sondern auch durch Reflexion an inneren Sprungflächen oder an der Hinterfläche. Es sind zu meinen Beobachtungen nur Kalkspathstückchen benutzt, die frei von inneren Sprüngen waren und so dick im Verhältniss zum Querschnitt, dass das von der Rückfläche reflectirte Bild nicht zur Vorderfläche gelangen konnte.

Ich bemerke, dass, selbst wenn man die Rückfläche schwärzt, immer noch so viel Licht von ihr reflectirt wird, dass es bei $\varphi = \overline{\varphi}$ das von der Vorderfläche reflectirte weit überstrahlt. Ich habe deshalb nach Aufsuchung der uniradialen Azimuthe an einem dünnen Spaltstück dasselbe zu den Beobachtungen wieder durch ein dickes ersetzt. Ob diese Vorsicht von Hrn. Schmidt ebenfalls angewandt ist, kann ich aus seinen Angaben nicht ersehen.

An einer fünf Tage alten unberührten Spaltfläche, welche eine Dicke von ca. 5 mm hatte, und wo das reflectirte Bild nicht frei von etwas diffusem Lichte war, welches von der Rückfläche herrühren konnte, wurde für $\omega = 0$ und $\varphi = 57^0$ constatirt $\varDelta = 0{,}5 - 0{,}05\,\lambda$, für $\varphi = 58^0$: $\varDelta = +\,0{,}04\,\lambda$, eine Verzögerung, die zwar immer noch klein, aber schon erheblich grösser als die unter normalen Bedingungen erhaltene ist.

Es war stets constatirt, dass, sowie durch die Einstellungen im Oeffnungsbild ein völlig schwarzer Streifen mit rothen und blauen Rändern erschien, sehr kleine Verzögerungen auftreten, sowie dagegen sich nicht völlige Dunkelheit erzeugen liess, d. h. das reflectirte Licht nicht einen einheitlichen Schwingungszustand hatte, die Verzögerungen wuchsen. — Ich habe allerdings solche von der Grösse, wie

sie Hr. Schmidt gefunden hat, nur an der einen matten Fläche (cf. p. 284) constatiren können.

Infolge der von Hrn. Schmidt beobachteten starken elliptischen Polarisation ist es erklärlich, dass eine Aenderung mit der Zeit nicht merkbar war. Denn eine durch wahrscheinlich secundäre Einflüsse hervorgerufene starke elliptische Polarisation muss eine kleine Aenderung der natürlichen Polarisation verdecken.

Das Resultat der hier angegebenen Beobachtungen ist, dass frische Kalkspathspaltstücke eine ausserordentlich kleine elliptische Polarisation besitzen. Ob man mit demselben Rechte, wie vom Menilit und Alaun, von einem gänzlichen Fehlen derselben reden kann, will ich nicht entscheiden, da in den diesbezüglichen Beobachtungen Jamin's nähere Angaben fehlen. Ich will noch bemerken, dass man selbst die bei frischen Spaltstücken auftretende geringe elliptische Polarisation noch nicht einer rein natürlichen Oberflächenschicht zuzuschreiben gezwungen ist, d. h. dass man bei festen Körpern, die frei von irgend welchen, ihre Oberfläche verändernden Einflüssen sind, annehmen müsste, dass der Brechungsexponent im Inneren ein anderer als an der Oberfläche ist, z. B. continuirlich durch dazwischenliegende Werthe von den Werthen im Inneren zu den in Luft stattfindenden überginge. Denn z. B. Wasser- und Kohlensäuregehalt der Luft können die Oberfläche verändern, wie das allmähliche Wachsen der elliptischen Polarisation andeutet. Ich halte vielmehr an der früheren Ansicht fest, *dass eine natürliche Oberflächenschicht von festen Körpern optisch noch nicht nachgewiesen ist, und diese bei reiner Oberfläche annähernd keine elliptische Polarisation zeigen.*

Nachtrag.

Ich benutze die Gelegenheit, auf einige von Hrn. Schmidt in der citirten Arbeit gemachten Einwürfe gegen meine früheren Beobachtungen an Steinsalz Etwas zu erwidern.

Die oben erwähnten anerkannten Mängel der Spaltbarkeit des Kalkspaths zeigt das Steinsalz nicht. Es ist bei Steinsalz ein leichtes, dicke Spaltstücke zu erhalten, die tadellose Bilder liefern. Dieses, sowie der Punkt, dass es

für die ersten Versuche wünschenswerth ist, isotrope Körper zu behandeln, da sich die Verhältnisse für das Azimuth des einfallenden Lichtes dort am einfachsten gestalten, lassen die Wahl des Steinsalzes zu diesen Versuchen nicht als unglücklich erscheinen. Wenn Steinsalz trotz der hygroskopischen Eigenschaft kleine elliptische Polarisation zeigt, so ist daraus eher ein Beweis für, als einer gegen die Behauptung zu ersehen, dass sie bei frischen Spaltflächen fast ganz fehlt. — Gegenüber der Schmidt'schen Behauptung, dass der Brechungsexponent des Steinsalzes so klein sei, dass sich nach Jamin's Gesetz nur eine kleine elliptische Polarisation erwarten lasse, sage ich nur, dass die meisten Crownglassorten, bei denen stets eine starke Elliptizität constatirt ist, Brechungsexponenten haben, die kleiner als die des Steinsalzes sind. Ausserdem ist das Jamin'sche Gesetz der Abhängigkeit der elliptischen Polarisation polirter Körper vom Brechungsindex nur als eine Annäherung zu betrachten, wie ein Blick auf die Jamin'sche Tabelle lehrt. Ich erwähne nur, dass der kritische Brechungsexponent, für den die elliptische Polarisation verschwinden soll, das Mittel aus 1,428 und 1,482 ist, und dass Diopsid vom Exponenten 1,378 deutliche positive Elliptizität gezeigt hat. Hr. Schmidt hat selbst die Ausnahmen davon an Kalkspath beobachtet, denn unter gewissen Orientirungen wird der kritische Brechungsexponent 1,46 fast erreicht, ohne dass die Elliptizität nach Hrn. Schmidt bedeutend kleiner geworden ist.

Zum Schluss möchte ich bemerken, dass der Diamant, der in seinem eigenen Staube geschliffen wird, nicht, wie Hr. Schmidt meint, von verunreinigenden Einflüssen bei der Politur frei ist und durch seine starke Elliptizität ein Beispiel gegen das hier Behauptete abgeben kann. Denn das Diamantpulver wird nicht trocken angewandt, und selbst wenn das der Fall wäre, so zeigen meine früheren[1]) Beobachtungen an Spaltflächen, wie leicht die Körper schon durch sogenanntes Abputzen verunreinigt werden.

Göttingen, Phys. Inst., den 17. Juli 1889.

1) P. Drude, Gött. Nachr. **11.** p. 281. 1888. Wied. Ann. **36.** p. 540. 1888.

X. *Ueber die kinetische Theorie der Dissociationserscheinungen in Gasen;*
von Ladislaus Natanson.

Bekanntlich ist das Problem der Dissociation gasförmiger Körper nach der thermodynamischen Methode von verschiedenen Forschern mit Erfolg behandelt worden. Versucht man, die kinetische Theorie darauf anzuwenden, so findet man, dass es schwierig ist, eine Rechnung durchzuführen, ohne gewisse Annahmen über die Verbindungsweise der Atome in Gasmolecülen zu Grunde zu legen. Danach muss die erste Aufgabe der Theorie darin bestehen, derartige, mit der Erfahrung verträgliche, anderweits aber möglichst allgemeine Annahmen festzustellen. Da dieser Gegenstand nicht genügend klarzuliegen scheint, so erlaube ich mir, einen einfachen Fall einer näheren Betrachtung zu unterziehen.

§ 1. Im Raume v sind N_1 freie Atome und N_2 zweiatomige Molecüle enthalten; sämmtliche Atome sind gleichartig. Die gesammte Anzahl derselben ist $N = N_1 + 2N_2$. Ist die Masse eines Atoms m, so ist mN die Gasmasse; in der Folge setze ich voraus, dass wir es immer mit der Masseneinheit zu thun haben. Das Problem, welches man gewöhnlich betrachtete, ging dahin, dass Verhältniss N_1/N (den Dissociationsgrad) als Function des Druckes und der Temperatur zu bestimmen; und zum Ziele gelangte man etwa auf folgendem Wege.

Mit p_1 und p_2 seien die Partialdrucke der beiden Gase (des molecularen und des atomigen), mit p der Totaldruck, mit t die allgemeine Temperatur, mit E_1 und E_2 die Mittelwerthe der kinetischen Energie eines freien Atoms und des Schwerpunktes eines Molecüls bezeichnet. Vom Dissociationsvorgange abgesehen, sollen beide Gase vollkommene Gase sein. Danach setzen wir:

$$\text{(A)} \qquad \tfrac{3}{2} p_1 v = N_1 E_1; \qquad \tfrac{3}{2} p_2 v = N_2 E_2; \qquad p = p_1 + p_2.$$

Dem Maxwell'schen Satze zufolge setzen wir weiter $E_1 = E_2$, und wir benutzen die Grösse dieser Energie als Temperaturmaass, indem wir annehmen:

$$\text{(B)} \qquad E_1 = E_2 = \lambda t,$$

worin λ eine Constante bedeutet. Aus (A) und (B) wird gefunden:

$$\tfrac{3}{2} p v = (N_1 + N_2) \lambda t. \tag{1}$$

Nun führen wir die Bedingung für den Gleichgewichtszustand ein. Dieser wird erreicht, wenn die Anzahl der während einer Zeitperiode zerfallenden Molecüle der Anzahl der in derselben Zeitperiode sich neu bildenden Molecüle gleich geworden ist. Diese Gleichheit wird, wie in den bisherigen Theorien[1]) gefunden wird, durch:

$$\frac{N_1^2 f(t)}{v} = N_2 \tag{C}$$

ausgedrückt, und somit stellt (C) die Bedingung für das Gleichgewicht vor. Hierin ist $f(t)$ eine Temperaturfunction, deren Beschaffenheit es noch nicht gelungen ist zu entdecken, wie mir scheint, weder auf kinetischem, noch auf thermodynamischem Wege. Aus (1) und (C) folgt weiter:

$$p = \frac{\lambda t (N^2 - N_1^2)}{6 f(t) N_1^2} = \frac{\lambda t (1 - q^2)}{6 f(t) q^2}, \tag{2}$$

wenn mit q der Dissociationsgrad bezeichnet wird. Ist d die Dichte des theilweise dissociirten Gases, die dem Grade q entspricht, ist δ die Dichte des vollständig dissociirten Körpers, und gilt die Gl. (1), so ist:

$$\frac{d}{\delta} = \frac{N_1 + 2 N_2}{N_1 + N_2}, \tag{3}$$

und daher nimmt (2) die Form an:

$$p = a \frac{\delta (d - \delta)}{(2\delta - d)^2}; \qquad a = \frac{2 \lambda t}{3 f(t)} \tag{4}$$

die ich kurz als „Gibbs'sche Gleichung" bezeichnen will.

§ 2. Durch verschiedene Versuche wird die Gibbs'sche Gleichung bestätigt, unter anderen durch die an der Unter-

1) Zu den kinetischen oder theilweise kinetischen Theorien gehören diejenigen von: van der Waals, Verslagen en Mededeelingen d. kon. Ak. d. Wet. (2) 15. p. 199. 1880; Boltzmann, Wied. Ann. 22. p. 39. 1884 u. J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) 18. p. 233. 1884. Auf dieselben hier einzugehen ist nicht möglich; ich bemerke nur, dass gewisse Schlüsse, die ich in § 3 anführe, schon von Hrn. Thomson ausgesprochen worden sind. Mit den Rechnungen Hrn. Thomson's kann ich mich übrigens nicht einverstanden erklären.

salpetersäure[1]) ausgeführten Beobachtungen. Da wir jetzt die Function a unbestimmt lassen wollen, so können wir die Gleichung in der Weise prüfen, dass wir den Ausdruck $p(2\delta - d)^2/(d-\delta) = a\delta$, der für jede Isotherme constant sein soll, berechnen. Aus unseren Daten überzeugt man sich, dass sich die Grösse von a auf den Isothermen ziemlich unbedeutend ändert. Natürlich ist die Constanz vollkommener, wenn wir (bei den Isothermen E, F, H, J l. c.) den Ausdruck $p(2\delta - d)^2/(d-\delta_t)$ berechnen, worin $\delta_t \geqq \delta$ eine neue Isothermenconstante bedeutet.[2]) Ob diese Grenzwerthe der NO_2-Dichte den Grenzdichten des Chlor- und Bromgases ähnlich sind, (die jedoch nicht für $p = 0$, sondern bei Atmosphärendrucke gefunden werden), wie Ostwald meint[3]); ob die constatirten Abweichungen von der Gibbs'schen Gleichung gänzlich oder theilweise der Unvollkommenheit des Gases zuzuschreiben sind[4]), — scheint mir zu entscheiden schwierig zu sein, da dafür eine sichere Basis fehlt. Es genügt uns, für das Folgende zu wissen, dass die Gibbs'sche Gleichung (mit unbestimmt gelassener $f(t)$) mit den Versuchen der Hauptsache nach jedenfalls übereinstimmt.

§ 3. Zwei Atome treffen zusammen und bilden ein Molecül, welches eine Zeit τ fortdauert. Es wird gefragt, wie oft dies in einer gegebenen Gasmenge während der Zeiteinheit vorkommen muss. Die Zeitdauer τ mag von gewissen Variabelen $x, y, \ldots$ abhängen, die wir nicht zu specificiren brauchen; und es mögen in der Zeiteinheit:

$$(1) \qquad Z\varphi(x, y, \ldots)\, dx\, dy \ldots$$

Zusammenstösse zwischen den Atomen so geschehen, dass die Variabelen zwischen den Grenzen:

$$(2) \qquad x \text{ und } x + dx; \quad y \text{ und } y + dy \ldots\ldots$$

liegen. Nehmen wir an, dass $x, y, \ldots$ überhaupt Werthe haben können, die zwischen den Grenzen:

1) Ed. u. Lad. Natanson, Wied. Ann. **24.** p. 454. 1885 u. **27.** p. 606. 1886.

2) Vgl. p. 617 der II. Abhandlung.

3) Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chemie **2.** p. 699. 1887.

4) Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chemie **2.** p. 734. 1887; Planck, Wied. Ann. **32.** p. 484. 1887; J. J. Thomson, Applications of Dynamics to Physics and Chemistry, London 1888. p. 200.

(3) x_0 und x_1; y_0 und y_1 ......

liegen, und dass Z die Gesammtzahl der in der Zeiteinheit zwischen den Atomen stattfindenden Stösse vorstellt, sodass:

$$\int_{x_0}^{x_1}\int_{y_0}^{y_1}\ldots\varphi(x, y, \ldots)\,dx\,dy\ldots = 1. \tag{4}$$

Nehmen wir noch weiter an, ein Zusammenstoss zweier Atome, der zur Classe (2) gehört, habe die Bildung eines Molecüls zur Folge, falls $x, y, \ldots$ zwischen:

(5) ξ_0 und ξ_1; η_0 und η_1; ...

liegen. (Jedes dieser Gebiete kann auch in weitere einzelne zerfallen.) Bezeichnen wir:

$$\int_{\xi_0}^{\xi_1}\int_{\eta_0}^{\eta_1}\ldots\varphi(x, y, \ldots)\,dx\,dy\ldots = \varpi, \tag{6}$$

so können wir sagen, dass in der Zeiteinheit ϖZ Molecüle entstehen, und ϖ das Verhältniss der Anzahl associirender Zusammenstösse zur gesammten Anzahl bezeichnet. Setzen wir nun voraus, der Dissociationszustand sei bereits derjenige des Gleichgewichtes. Während der Zeit τ werden:

(7) $\tau Z\varphi(x, y, \ldots)\,dx\,dy\ldots$

Molecüle der Classe (2) gebildet, und sie werden sämmtlich einen Zeitraum τ, oder einen nur unendlich wenig abweichenden Zeitraum dauern müssen. Deshalb werden gleichzeitig so viele Molecüle der Classe (2) bestehen, wie durch (7) angegeben wird.[1])

Daher ist die Gesammtzahl N_2 der bestehenden Molecülo gleich:

$$\left\{\begin{aligned} N_2 &= Z\int_{\xi_0}^{\xi_1}\int_{\eta_0}^{\eta_1}\ldots\tau\,\varphi(x, y\ldots)\,dx\,dy\ldots \\ &= \varpi Z\,\frac{\displaystyle\int_{\xi_0}^{\xi_1}\int_{\eta_0}^{\eta_1}\ldots\tau\,\varphi(x, y\ldots)\,dx\,dy\ldots}{\displaystyle\int_{\xi_0}^{\xi_1}\int_{\eta_0}^{\eta_1}\ldots\varphi(x, y, \ldots)\,dx\,dy\ldots} = \varpi Z\vartheta, \end{aligned}\right. \tag{8}$$

1) Der hier benutzte Satz: „es bestehen gleichzeitig so viele Molecüle, die zu einer gegebenen Classe gehören, wie viele sich während der Existenzdauer der Molecüle bilden" (falls die Existenzdauer für sämmtliche Molecüle der Classe gleich ist) findet öfters Anwendung in der kinetischen Theorie. Vgl. Wied. Ann. **33.** p. 683. 1888.

wenn ϑ den Mittelwerth des Zeitraumes bedeutet, während dessen ein Molecül erhalten bleibt.

Die Bedingungen dafür, dass ein Molecül entstehe, wenn zwei Atome zusammentreffen, werden, je nach den über die gegenseitige Einwirkung der Atome angenommenen Voraussetzungen, sehr verschieden sein. Als Hypothese (α) wollen wir jede Annahme bezeichnen, woraus sich in Bezug auf den Verlauf eines Zusammenstosses zweier Atome zwei entgegengesetzte Fälle ergeben: entweder ist der Zusammenstoss ein „associirender" (die Bewegung der Atome wird in eine stationäre umgewandelt, ein Molecül wird gebildet), oder ein „normaler" (die Atome gehen sogleich und von selbst auseinander), wie solche von den Molecülen gewöhnlicher Gase beständig ausgeführt werden. Mit dieser Hypothese (α) müssen wir natürlich zugleich annehmen, dass ein Molecül, welches einmal entstanden ist, nicht von selbst zerfallen kann, dass dies nur durch äussere Einwirkung geschehen kann. Als Hypothese (β) wollen wir dagegen jede Annahme bezeichnen, wonach der obige Unterschied fehlt: zwei zusammentreffende Atome gehen immer über kurz oder lang von selbst auseinander; es kann nur der Zeitraum, während dessen sie ein System bilden, je nach den Umständen der Begegnung verschieden gross ausfallen. Alsdann ist zwischen einem Zusammenstosse und der Bildung eines Molecüls keine scharfe Grenze vorhanden: während der Zeitdauer des Zusammenstosses bilden eben die Atome ein Molecül. Dann ist jeder Zusammenstoss ein associirender, jedes Molecül muss eine gewisse Zeit existiren und dann von selbst zerfallen.

Um beiden Annahmen Rechnung zu tragen, betrachten wir einen neuen Mittelwerth von τ, nämlich θ, den wir folgendermaassen definiren:

$$\theta = \frac{\int\limits_{x_0}^{x_1}\int\limits_{y_0}^{y_1} \ldots \tau\,\varphi\,(x, y, \ldots)\,dx\,dy \ldots}{\int\limits_{x_0}^{x_1}\int\limits_{y_0}^{y_1} \ldots \varphi\,(x, y, \ldots)\,dx\,dy \ldots}, \tag{9}$$

$$\theta = \varpi\,\vartheta. \tag{10}$$

Gl. (10) wird gefunden, wenn man sich der Definition von ϖ erinnert und dabei Gl. (4), sowie den Umstand be-

achtet, dass ausserhalb ξ_0 und ξ_1, η_0 und η_1 u. s. w. die Grösse τ verschwindet, weshalb man:

$$(11)\quad \int_{x_0}^{x_1}\int_{y_0}^{y_1}\ldots\tau\,\varphi(x,y,\ldots)\,dx\,dy\ldots = \int_{\xi_0}^{\xi_1}\int_{\eta_0}^{\eta_1}\ldots\tau\,\varphi(x,y,\ldots)\,dx\,dy\ldots$$

setzen darf. Aus (10) ergibt sich:

$$(12)\qquad N_2 = Z.\theta.$$

Es ist in der Annahme (β): $\theta = \vartheta$ und $\varpi = 1$; in der Annahme (α) ist $\theta < \vartheta$, weil bei der Bildung von ϑ alle thatsächlich gebildete Molecüle, bei der Bildung von θ dagegen sämmtliche Zusammenstösse in Rechnung kommen, auch die normalen, die zur Summe der τ Null liefern.

Ein Atom soll im Mittel C Stösse mit anderen Atomen in der Zeiteinheit ausführen. Setzen wir $CT = 1$, so wird T angenähert[1]) die Zeit vorstellen, die zwischen aufeinanderfolgenden Zusammenstössen im Mittel vergeht. Andererseits wird $Z = N_1\,C/2$ sein, und daher:

$$(13)\qquad \frac{\theta}{T} = \varpi\,\frac{\vartheta}{T} = \frac{2\,N_2}{N_1}.$$

In der Annahme (α) ist ϑ die mittlere Zeitdauer, während welcher die Molecüle bestehen, und T/ϖ die Zeit, während welcher ein freigewordenes Atom im Mittel frei bleibt. In der Annahme (β) dagegen hat θ die erste und T die zweite Bedeutung. Jedenfalls können wir aus dieser Gleichung θ/T oder $\varpi\vartheta/T$ leicht berechnen, da $2N_2/N_1$ gleich $2(d-\delta)/(2\delta-d)$ ist. So ist z. B. für N_2O_4 nach den in § 2 citirten Versuchen:[2])

1) Im Raume v seien N gleiche Molecüle vorhanden, deren Geschwindigkeiten nach dem Maxwell'schen Gesetze (mit dem Modulus α) vertheilt sind. Ist R die den Zusammenstoss charakterisirende Entfernung, und führt ein Molecül, welches mit einer gegebenen Geschwindigkeit sich bewegt, B Stösse in der Zeiteinheit aus, so ist der Mittelwerth der zwischen aufeinanderfolgenden Stössen vergehenden Zeit gleich:

$$\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{0,6505}{\pi}\,\frac{v}{NR^2\alpha} = 0,2071\,\frac{v}{NR^2\alpha},\quad \text{während:}$$

$$\frac{1}{C} = \frac{\overline{1}}{B} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}}\,\frac{v}{NR^2\alpha} = 0,1995\,\frac{v}{NR^2\alpha}.$$

Vgl. Tait, Trans. of the Roy. Soc. of Edinburgh. **33.** p. 74. 1886.

2) Für Untersalpetersäure und für andere dissociirbare Gase ist die absolute Grösse von T unbekannt. Es lässt sich indessen vermuthen, dass

Isotherme *D.* (+ 49,7° C.)	p = 26,80 mm . . .	θ / T = 0,096
	497,75	1,069
Isotherme *E.* (+ 73,7° C.)	p = 49,65 mm . . .	θ / T = 0,058
	633,27	0,396
Isotherme *F.* (+ 99,8° C.)	p = 11,73 mm . . .	θ / T = 0,016
	732,51	0,139
Isotherme *H.* (+ 129,90° C.)	p = 35,99 mm . . .	θ / T = 0,011
	550,29	0,023

Wir können C bei constanter Temperatur N_1 / v proportional setzen. Schreiben wir $C = N_1 \psi(t) / v$, so ist $Z = N_1^2 \psi(t) / 2v$ und nach (12)

$$N_2 = \frac{N_1^2 \theta \psi(t)}{v}. \tag{14}$$

Wir haben also die Bedingung (C), § 1, erhalten, indessen nur dann, wenn θ nur von der Temperatur und nicht vom Drucke oder Volumen abhängig ist. Nimmt man nun an, dass der Verlauf eines Zusammenstosses von deren Häufigkeit nicht beeinflusst wird, so sehe ich nicht ein, wie diese auf θ bezügliche Bedingung mit der Annahme (α) zu vereinigen ist. Alsdann wäre ja θ vom Volumen in derselben Weise abhängig, wie es die Zeitperiode ist, die zwischen aufeinanderfolgenden Stössen eines Molecüls vergeht. Aus obiger Tabelle, oder aus der Gibbs'schen Gleichung, wenn wir dieselbe als Ausdruck der Versuche ansehen, folgt ebenso, dass $\varpi \vartheta / T$ auf einer Isotherme stark veränderlich ist, und zwar N_1 / v proportional sein muss, daher $\varpi \vartheta$ constant und auch ϑ constant sein muss, da ϖ von v abhängig nicht gedacht werden kann.

Man kann diese Schlussfolgerung noch in folgende Form bringen. Es sollen in der Zeiteinheit $N_1^2 F_1(t) / v$ neue Molecüle sich bilden. Es geschehen nämlich in der Zeiteinheit $N_1^2 c_1 \sqrt{t} / v$ Zusammenstösse zweier Atome, deshalb ist $F_1(t) = \varpi c_1 \sqrt{t}$, worin c_1 ein constanter Factor ist. Ebenso berechnen wir, wie viele Molecüle in der Zeiteinheit zerfallen, wenn (α) richtig wäre. Es kommen zwischen Molecülen einerseits und Molecülen oder Atomen andererseits

sie nicht wesentlich von der Länge derselben Zeitperiode in Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxyd z. B. abweichen kann. Danach werden wir wohl die Grössenordnung richtig treffen, wenn wir sagen, dass in den citirten Versuchen die mittlere Existenzdauer der N_2O_4-Molecüle zwischen 10^{-13} und 10^{-10} Sec. enthalten war.

$[N_2^2 c_2 \sqrt{t} + N_1 N_2 c_{12} \sqrt{t}]/v$ Zusammenstösse in der Zeiteinheit zu Stande. Bezeichnen wiederum ϖ_2 und ϖ_{12} die Procentsätze der dissociirenden unter den entsprechenden sämmtlichen Zusammenstössen, und nehmen wir an, dass ϖ_2 und ϖ_{12} vom Volumen unabhängig sind, sodass $\varpi_2 c_2 \sqrt{t} = F_2(t)$ und $\varpi_{12} c_{12} \sqrt{t} = F_{12}(t)$ ist, so hat die in § 1 besprochene Bedingung des Gleichgewichtszustandes folgenden Ausdruck:

$$N_1^2 F_1(t) = N_2^2 F_2(t) + N_1 N_2 F_{12}(t),$$

was von (C), § 1, gänzlich verschieden ist.

§ 4. Mit der Annahme (α) ist, wie ich glaube, auch die Gleichung (B), § 1, unvereinbar, und zwar aus dem Grunde, dass alsdann der Maxwell'sche Satz seine Geltung verliert. Den wirklichen Inhalt dieses Satzes kann man folgendermaassen ausdrücken: sind zwei Gase gemischt, deren mittlere kinetische Energien verschieden waren, so findet ein Energieaustausch statt, bis der Unterschied verschwunden.[1])

Gehen zwei zusammentreffende Atome eine Verbindung ein, so vertheilt sich deren Energie in die Schwerpunktsbewegung und die relative Bewegung. Die entstehenden Molecüle haben daher einen bestimmten Mittelwerth der kinetischen Energie der Schwerpunktsbewegung, den wir Molecularbewegung nennen werden.

Nun sind zwei Fälle möglich: I) Entweder ist die Molecularenergie gleich beim Entstehen der Molecüle derjenigen der freien Atome gleich; so ist es z. B., wenn sich in unvollkommenen Gasen Aggregate bilden, wie ich dies schon früher auseinandergesetzt habe.[2]) Dann sind E_1 und E_2 gleich, weil dies aus den Gesetzen der Zusammenstösse der Atome folgt, und nicht deshalb, dass sie sich, dem Maxwell'schen Satze zufolge, ausgeglichen haben. II) Ist im Gegentheil die Energie der entstehenden Molecüle von derjenigen der freien Atome verschieden, so wird, nach dem Maxwell'schen Satze, ein Energieaustausch zwischen Molecülen und Atomen entstehen; jedes Molecül wird seine Geschwindigkeit dem Maxwell'schen Satze anzupassen suchen.

1) Tait, Trans. of the Roy. Soc. of Edinburgh, **33.** p. 82. 1886. Vgl. Wied. Ann. **34.** p. 970. 1888.

2) L. Natanson, Wied. Ann. **33.** p. 687 ff. 1888.

Dieser Vorgang geschieht während der Zusammenstösse des Molecüls; erst nach einigen Zusammenstössen wird das Molecül sich dem Maxwell'schen Satze mit einiger Annäherung fügen. Dauert das Molecül nicht länger, als die Zeit, die zur erwähnten „Anpassung" erforderlich ist, beträgt, oder sogar kürzer, so kann die Anpassung immer nur theilweise geschehen, und nur ein Theil des Energieunterschiedes wird ausgeglichen. Es kann sich also ein stationärer Zustand einstellen, worin das Verhältniss der molecularen und atomigen Energie einen Werth hat, welcher zwischen der Einheit und demjenigen zu liegen hat, welches zwischen der Energie der entstehenden Molecüle und derjenigen der Atome bestand.

Nun glaube ich beweisen zu können, dass der Fall (I) unter der Annahme (β), § 3, stattfindet, während der Fall (II) der Annahme (α), § 3, entspricht. Nehmen wir an, α sei die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Atome, sodass $\frac{3}{4} m \alpha^2 = E_1$. Die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung eines Molecüls, welches von zweien zusammentreffenden Atomen gebildet wird, sei V, und diese wollen wir als eine der unabhängigen Variabeln des Zusammenstosses zweier Atome wählen. Nach den in § 3 der Abhandlung: „Ueber die kinetische Theorie unvollkommener Gase" (l. c.) gegebenen Sätzen kommen in der Zeiteinheit:

$$(1) \qquad \frac{N_1^2 R_1^2}{v} V^2 e^{-2V^2/\alpha^2} \chi(x, y, \ldots)\, dV\, dx\, dy \ldots$$

Zusammenstösse zwischen Atomen vor, bei welchen die Geschwindigkeit des Schwerpunktes beider zwischen V und $V + dV$ enthalten ist, und die übrigen Variabeln zwischen gewissen unendlich nahen Grenzen, die wir nicht zu specificiren brauchen, liegen. In (1) ist wie früher N_1 die Anzahl Atome, v das Volumen, R_1 die charakteristische Entfernung für den Zusammenstoss zweier Atome. Nehmen wir an, in jedem Zusammenstosse der Classe (1) werde ein Molecül gebildet. (In der Hypothese (β) ist dies immer der Fall; in derjenigen (α) müssen $x, y \ldots$ gewissen Bedingungen genügen.) Gleichzeitig sind also:

$$\frac{N_1^2 R_1^2}{v} \tau\, V^2 e^{-2V^2/\alpha^2} \chi(x, y, \ldots)\, dV\, dx\, dy \ldots$$

Molecüle der betrachteten Classe, deren Zeitdauer τ beträgt, vorhanden. Der Mittelwerth $\overline{V^2}$ für sämmtliche Molecüle ist danach:

$$\overline{V^2} = \frac{\int\int\int_0^\infty \ldots \tau V^4 e^{-2V^2/\alpha^2} \chi(x, y, \ldots) \, dV \, dx \, dy \ldots}{\int\int\int_0^\infty \ldots \tau V^2 e^{-2V^2/\alpha^2} \chi(x, y, \ldots) \, dV \, dx \, dy \ldots};$$

die Grenzen der auf $x, y, \ldots$ bezüglichen Integrationen sind $x_0, x_1; y_0, y_1; \ldots$ in der Hypothese (β), und $\xi_0, \xi_1; \eta_0 \eta_1; \ldots$ in der Hypothese (α). In der ersten Hypothese (β) ist τ von V unabhängig, dagegen ist in der zweiten τ an die zwischen den Zusammenstössen vergehende Zeit, deshalb auch an V, gebunden. Danach erhalten wir, wenn wir (β) zu Grunde legen:

(4) $\overline{V^2} = \frac{3}{4}\alpha^2$; daher: (5) $E_2 = m\overline{V^2} = \frac{3}{4}m\alpha^2 = E_1$.

Nehmen wir (α) dagegen an, so haben wir τ mit iT zu ersetzen, wenn T die Zeit bedeutet, die zwischen aufeinanderfolgenden Zusammenstössen eines Molecüls vergeht, dessen Geschwindigkeit V ist; und $i + 1$ die Nummer des Zusammenstosses angibt, welcher das Molecül zum Zerfall bringt, vorausgesetzt, dass als erster Zusammenstoss des Molecüls derjenige betrachtet wird, während dessen das Molecül entstanden ist. Wir können annehmen, τ hänge von V nur durch Vermittelung von T ab, und i sei durch $x, y, \ldots$ bestimmt. Alsdann ist:

$$(6) \qquad \overline{V^2} = \frac{\int_0^\infty T V^4 e^{-2V^2/\alpha^2} dV}{\int_0^\infty T V^2 e^{-2V^2/\alpha^2} dV}.$$

Da nun weiter die Beziehung:

$$\int_0^\infty T V^4 e^{-2V^2/\alpha^2} dV = \frac{3}{4}\alpha^2 \int_0^\infty T V^2 e^{-2V^2/\alpha^2} dV$$
$$+ \frac{\alpha^2}{4} \int_0^\infty V^3 \cdot \frac{\partial T}{\partial V} e^{-2V^2/\alpha^2} dV - \frac{\alpha^2}{4} \Big/_0^\infty T V^3 e^{-2V^2/\alpha^2}$$

bei beliebigem T stattfindet, und T für $V = 0$ endlich, für $V = \infty$ gleich Null sein muss, wie aus der Bedeutung von T hervorgeht, so findet man:

(7) $\overline{V^2} = \frac{3}{4}\alpha^2\left(1 + \frac{\varepsilon}{3}\right)$ und $E_2 = E_1\left(1 + \frac{\varepsilon}{3}\right)$, worin:

(8) $$\varepsilon = \frac{\int\limits_0^\infty V^3 \frac{\partial T}{\partial V} e^{-2V^2/\alpha^2} dV}{\int\limits_0^\infty T V^2 e^{-2V^2/\alpha^2} dV}.$$

Man sieht ein, dass ε negativ ist, und deshalb ist in der Hypothese (α) $\overline{V^2} < \frac{3}{4}\alpha^2$, $E_2 < E_1$. Wir setzen $E_2 = \mu E_1$ und suchen nun μ zu berechnen.

§ 5. Zum Zweck einer ersten Annäherung mag dazu folgendes Verfahren dienen. Ein Molecül, welches mit der Geschwindigkeit V sich bewegt, soll B_1 Atome und B_2 Molecüle in der Zeiteinheit treffen, sodass $B_1 + B_2 = 1/T$. Einstweilen nehmen wir an, dass unter den Molecülen das Maxwell'sche Gesetz mit dem Geschwindigkeitsmodulus β herrsche (was nicht streng ist), und dass $\beta = \mu\alpha^2/2$. Wir haben alsdann (es ist $v = 1$ gesetzt):

(1) $$B_1 = N_1 R_{12}^2 \sqrt{\pi}\left[\alpha e^{-V^2/\alpha^2} + \frac{\alpha^2 + 2V^2}{V}\int\limits_0^{V/\alpha} e^{-x^2}dx\right],$$

(2) $$B_2 = N_2 R_2^2 \sqrt{\pi}\left[\beta e^{-V^2/\beta^2} + \frac{\beta^2 + 2V^2}{V}\int\limits_0^{V/\beta} e^{-x^2}dx\right],$$

worin R_{12} und R_2 die charakteristischen Radii für Zusammenstösse des Molecüls mit einem Atom, resp. einem Molecül bezeichnen. Um ε zu berechnen, führen wir in beide Integrale (8), § 4, Mittelwerthe $\overline{B_1}$ und $\overline{B_2}$ anstatt veränderlicher B_1 und B_2 ein. Als Mittelwerthe führen wir ein:

(3) $$\overline{B_1} = \frac{4}{\beta^3\sqrt{\pi}}\int\limits_0^\infty B_1 V^2 e^{-V^2/\beta^2} dV = 2N_1 R_{12}^2 \sqrt{\pi(\alpha^2 + \beta^2)},$$

(4) $$\overline{B_2} = \frac{4}{\beta^3\sqrt{\pi}}\int\limits_0^\infty B_2 V^2 e^{-V^2/\beta^2} dV = 2N_2 R_2^2 \sqrt{2\pi}\,\beta,$$

und erhalten:

(5) $$\varepsilon = -\frac{8\sqrt{2}(J_1 + J_2)}{\alpha^3\sqrt{\pi}(\overline{B_1} + \overline{B_2})},$$ worin:

(6) $$J_1 = N_1 R_{12}^2 \sqrt{\pi}\int\limits_0^\infty\left[\frac{\alpha}{V} e^{-V^2/\alpha^2} + \left(2 - \frac{\alpha^2}{V^2}\right)\int\limits_0^{V/\alpha} e^{-x^2}dx\right] V^3 e^{-2V^2/\alpha^2} dV$$

$$(7)\ J_2 = N_2 R_2^2 \sqrt{\pi} \int_0^\infty \left[\frac{\beta}{V} e^{-V^2/\beta^2} + \left(2 - \frac{\beta^2}{V^2}\right) \int_0^{V/\beta} e^{-x^2} dx\right] V^3 e^{-2V^2/\alpha^2} dV$$

gesetzt sind. Indem wir nun die identische Gleichung, die aus dem Ausführen der Differentiation $d[V^2 e^{-2V^2/\alpha^2} F(V)]/dV$ entsteht, auf den Fall $F(V) = \int_0^{V/\alpha} e^{-x^2} dx$, und auf denjenigen $F(V) = \int_0^{V/\beta} e^{-x^2} dx$ anwenden, werden wir J_1 und J_2 leicht ausrechnen können. Es ist:

$$(8)\quad J_1 = \frac{\pi}{8\sqrt{3}} N_1 R_{12}^2 \alpha^4; \qquad (9)\quad J_2 = \frac{\pi}{8} N_2 R_2^2 \frac{\alpha^5}{\sqrt{\alpha^2 + 2\beta^2}}.$$

Daraus, und aus (3) und (4) ergibt sich:

$$(10)\qquad \varepsilon = -\frac{N_1 R_{12}^2 + \sqrt{\frac{3}{1+\mu}}\, N_2 R_2^2}{\sqrt{3(2+\mu)}\, N_1 R_{12}^2 + \sqrt{6\mu}\, N_2 R_2^2},$$

und dies muss, wie aus der Definition von μ folgt (§ 4), gleich $3(1-\mu)$ sein. Wir hätten danach eine Gleichung, aus welcher μ berechnet werden kann. Da das Ergebniss der Rechnung complicirt ist, so wollen wir uns darauf beschränken, zwei extreme Fälle zu berechnen. Man kann beweisen, dass das Minimum von μ dem Falle $N_1 = 0$, das Maximum von μ dem Falle $N_2 = 0$ entspricht. Nun lautet die Gl. (10) im ersten Falle:

$$18\mu(1+\mu)(1-\mu)^2 = 1;$$

und im zweiten: $27(2+\mu)(1-\mu)^2 = 1;$

woraus sich 0,805 und 0,886 als Grenzen für μ ergeben.

Diese Rechnung wollen wir folgendermaassen prüfen. Die Wahrscheinlichkeit einer zwischen V und $V + dV$ liegenden Geschwindigkeit ist nach § 4 für ein Molecül gleich:

$$(11)\qquad \frac{T V^2 e^{-2V^2/\alpha^2} dV}{\int_0^\infty T V^2 e^{-2V^2/\alpha^2} dV}.$$

Da $(B_1 + B_2) T = 1$ ist, so wird:

$$(12)\quad \overline{B_1} + \overline{B_2} = \frac{\alpha^3 \sqrt{\pi}}{8\sqrt{2}\, J}, \quad \text{worin} \quad J = \int_0^\infty \frac{V^2 e^{-2V^2/\alpha^2}}{B_1 + B_2} dV.$$

Setzen wir hierin $N_2 = 0$, so ergibt sich der Werth von $\overline{B_1}$, und zwar auf folgende Weise. Es sei J_1 der Werth

von J, wenn $N_2 = 0$ angenommen wird. Man beweist leicht, dass:

$$(13)\qquad J_1 = \frac{\alpha^2}{N_1 R_{12}^2 \sqrt{\pi}} \int\limits_0^\infty \frac{x^3 e^{-2x^2}\, dx}{x e^{-x^2} + (2x^2+1)\int\limits_0^x e^{-x^2}\, dx}$$

ist. Genau in derselben Weise, wie Hr. Clark die in der citirten Abhandlung des Hrn. Tait angeführte Tabelle berechnet hat, habe ich als Zahlenwerth des in (13) vorkommenden Integrals:

0,060 502 2

gefunden. Daraus folgt $\overline{B_1} = 4{,}2706\, N_1 R_{12}^2 \alpha$; während wir früher (wie aus Gl. (3) folgt, worin $\mu = 0{,}886$ zu setzen ist, da $N_2 = 0$ angenommen wurde) für $\overline{B_1}$ den Werth $4{,}2584\, N_1 R_{12}^2 \alpha$ hatten. In ähnlicher Weise könnte man $\overline{B_2}$ berechnen. Man sieht, dass die frühere Methode ziemlich correcte Resultate lieferte.

Zur Berechnung von μ bietet sich noch ein anderer Weg, den ich wieder für den Fall $N_2 = 0$ ausführen will. Alsdann lässt sich aus (6), § 4, folgendes herleiten:

$$(14)\qquad \overline{V^2} = \frac{\alpha^2}{4} \cdot \frac{\int\limits_0^\infty \frac{V^2}{B_1} e^{-2V^2/\alpha^2} \left(3 - \frac{V}{B_1} \cdot \frac{\partial B_1}{\partial V}\right) dV}{\int\limits_0^\infty \frac{V^2}{B_1} e^{-2V^2/\alpha^2}\, dV}.$$

Der Nenner ist gleich J_1, ist also bekannt. Setzt man $V = \alpha x$, so kommt:

$$(15)\qquad \frac{V}{B_1} \cdot \frac{\partial B_1}{\partial V} = \frac{x e^{-x^2} + (2x^2 - 1)\int\limits_0^x e^{-x^2}\, dx}{x e^{-x^2} + (2x^2 + 1)\int\limits_0^x e^{-x^2}\, dx}, \qquad \text{daraus:}$$

$$(16)\qquad \overline{V^2} = \frac{\alpha^2}{2 J_1} \int\limits_0^\infty \frac{x^3 e^{-2x^2}}{x e^{-x^2} + (2x^2+1)\int\limits_0^x e^{-x^2}\, dx} \left[1 + \frac{\int\limits_0^x e^{-x^2}\, dx}{x e^{-x^2} + (2x^2+1)\int\limits_0^x e^{-x^2}\, dx}\right] dx$$

Nach der Clark'schen Methode habe ich für das Integral (16) den Zahlenwerth 0,088 139 gefunden, woraus:

$$\overline{V^2} = 0{,}67776\, \alpha^2$$

sich ergibt, während die frühere Rechnung, worin $\mu = 0{,}886$ zu nehmen ist, den Werth lieferte:

$$\overline{V^2} = \frac{3\mu}{4}\, \alpha^2 = 0{,}66450\, \alpha^2.$$

Diese Rechnung noch auf den Fall $N_1 = 0$ auszudehnen, habe ich unterlassen. Wir können schliessen, dass, wenn μ das Verhältniss der Energie der entstehenden Molecüle zu der Atomenergie vorstellt, μ zwischen $^4/_5$ und $^8/_9$ stets enthalten bleibt, und dass das schliesslich bestehende Verhältniss beider Energien, welches sich in stationärer Weise erhält, zwischen μ und 1 liegt.

§ 6. Das eben behandelte Problem scheint mir ein über die Dissociationsfrage reichendes Interesse zu bieten. Wenn die Mittelwerthe der kinetischen Energie eines Molecüls und eines Atoms verschieden sind und nicht einmal in constantem Verhältnisse untereinander stehen, so lässt sich schwer entscheiden, welchen Mittelwerth man als Temperaturmaass anzusehen hat. Wie schon bei der Behandlung unvollkommener Gase[1]) zeigt es sich hier abermals, dass man in der kinetischen Wärmetheorie weit davon entfernt ist, eine allgemeine Definition der Temperatur zu besitzen; die übliche ist nur auf vollkommene Gase anwendbar.

§ 7. Da also die Annahme (α) bei den eigentlichen Dissociationsvorgängen (Dissociation des Joddampfes, der Untersalpetersäure u. s. w.) mit der Erfahrung nicht übereinzustimmen scheint und nur auf Zersetzungsvorgänge anwendbar wäre, die zu den Umsetzungen gehören (Dissociation des Jodwasserstoffes), so hätte man vorauszusetzen, dass Jodatome, NO_2-Gruppen u. s. w. sich nur vorübergehend zu Molecülen verbinden. Da nun wahrscheinlich alle Gase unter

1) L. Natanson, Wied. Ann. 33. p. 693. 1888. Ich habe damals versucht, den Beweis zu führen, dass die Energie der „freien" Molecüle als Temperaturmaass anzusehen ist. In einer Abhandlung, die ich nur aus einem Auszuge kenne, (Proc. of the Roy. Soc. of Edinburgh 16. p. 69. 1889) gelangt Hr. Tait durch ganz andere Betrachtungen zu einem ähnlichen Schlusse.

entsprechenden Umständen sich dissociiren können, so müssten wir diese Annahme ganz allgemein auf alle Gasmolecüle ausdehnen. Alsdann haben wir für derartige Gase, wie z. B. Sauerstoff, Wasserstoff u. s. w. bei gewöhnlichen Temperaturen die weitere Annahme zu machen, dass darin θ / T sehr gross und sehr wenig variabel ist, da sonst freie Atome in diesen Gasen in unmöglicher Anzahl vorkommen müssten. Nach den heutigen Erfahrungen über Atomgewichte und Gasdichten muss angenommen werden, dass in diesen Fällen θ weit grösser ist, als $500\,T$.

XI. *Das Boyle-Mariotte'sche Gesetz für Drucke unter einer Atmosphäre; von E. van der Ven in Haarlem.*

(Hierzu Taf. III Fig. 8—9.)

Bereits im Jahre 1873 hatte Siljeström[1]) beobachtet, dass bei niederem Drucke als eine Atmosphäre das Product PV aus Druck und Volumen stets zunehme, dass es sich also umgekehrt verhalte, als nach Regnault bei höheren Drucken.

Mendelejeff und Kirpitschoff[2]) dagegen fanden nach einer leider nur sehr unvollständig mitgetheilten Arbeit gerade das entgegengesetzte. Indess konnte Amagat[3]) diese Resultate nicht bestätigen.

Neuerdings hat Bohr[4]) gefunden, dass bei einer Temperatur zwischen 11 und 14° C. der Sauerstoff von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze abweicht; auch später noch Fuchs[5]), dass für Luft das Product PV mit abnehmendem Drucke zunächst etwas zu-, dann abnimmt.

1) Siljeström, Anhang Svenska Vet. Acad. Handl. 2. 1873. Pogg. Ann. 151. p. 451. u. 573. 1874.

2) Mendelejeff u. Kirpitschoff, Bull. de St. Petersb. 19. p. 473. 1874.

3) Amagat, Compt. rend. 82. p. 914. 1876.

4) Bohr, Wied. Ann. 27. p. 459. 1886.

5) Fuchs, Wied. Ann. 35. p. 430. 1888.

Es schien mir hiernach angezeigt, die Frage noch einmal aufzunehmen. Ich glaubte nach der Methode von Siljeström, mit vollkommeneren Hülfsmittel und unter Vermeidung von Fehlerquellen, sicherere Resultate erzielen zu können.[1])

Bei der Methode von Siljeström wird ein constantes Volumen Luft V, von constanter Temperatur (0° C.) und bekannter Spannung P mit einem ebenso unveränderlichen Volumen V' von derselben Temperatur und sehr niedriger Spannung P' verbunden. Nach der Vereinigung beider Volumina wird die resultirende Spannung P'' gemessen.

Werden diese Grössen in die auf dem Boyle-Mariotteschen Gesetz beruhende Gleichung eingeführt, so muss, wenn jenes Gesetz allgemein gültig wird, welchen Werth man P auch geben möge, V'/V immer denselben Werth haben. Verändert sich dahingegen V'/V, dann wird man, weil nun auch der Gang der Veränderung von $(V + V')/V$ bekannt wird, die Art der Abweichungen bestimmen können.

Bei den Versuchen von Siljeström hat das Steigen und Sinken des Quecksilbers in dem mit den Cylindern verbundenen Schenkeln des Manometers weniger Einfluss auf die Constanz der Volumina und damit auf das Resultat der Berechnungen, als die wahrscheinlichen Fehler der Beobachtung. Eben dasselbe gilt auch von den Folgen der Zusammenpressung, welche die eisernen Cylinder, deren Wanddicke zwischen 4,8 und 6,6 mm wechselte, unter dem Einflusse eines Druckes von einer Atmosphäre haben können.

Die Constanz der Temperatur der Luft in den ganz von Eise umgebenen Cylindern selbst ist zweifellos. Aber eine Fehlerquelle könnte dadurch verursacht sein, dass in einem grossen Theil der Röhre, welche die Cylinder miteinander und mit dem Manometer verbinden und auch in dem nicht mit Quecksilber gefüllten Theile des Manometers selbst, die Luft den Temperaturveränderungen der Umgebung ausgesetzt war.

Sehr unvollkommen war die Bestimmung der Spannungen.

---

1) Die ausführlichen Beobachtungen und Berechnungen werden in einer später erscheinenden Lieferung des Archives du Musée Teyler mitgetheilt.

Die Mittel, worüber Siljeström bei der Ablesung des Manometers verfügte, erlaubten ihm nur, mit ziemlicher Sicherheit Zehntelmillimeter zu schätzen[1]) und von dem Barometer wird nur gesagt, dass es mit beweglicher Scala und Nonien zum Ablesen versehen war.[2]) Danach ist es mir unerklärlich, wie Siljeström die Werthe jeder einzelnen wahrgenommenen Spannung in Tausendstel-Millimeter angeben konnte. Die zweite und dritte Decimale sollen dann entstanden sein aus der Correction für Scalenvertheilung, Temperaturänderungen u. s. w., welche, der Versicherung des Verf. nach, mit Genauigkeit angebracht sind. Aber diese Ziffern haben keine Bedeutung, wenn der bei den Beobachtungen selbst begangene Fehler schon in der ersten Decimale liegen kann. Unter den 40 Resultaten directer Beobachtung, welche sich auf Spannungen von 18—7 mm beziehen, sind schon acht, welche in der ersten Decimale vom Mittel abweichen, das Spannungen von 759 bis 352 mm liefert.

Auch die Art, wie Siljeström die Beobachtungen bei geringeren Spannungen von den Fehlern abhängig macht, welche den bei höheren Spannungen eingestellten anhaften, ist nicht zu billigen. Die beiden Cylinder A und B sind beim Anfange jeder Beobachtungsreihe mit trockener Luft von 1 Atmosphäre Spannung gefüllt. Nachdem die Verbindung zwischen beiden abgeschlossen ist, wird die Luft aus B so weit wie möglich entfernt, die Verbindung mit A wieder hergestellt und die resultirende Spannung gemessen. Mit Luft von dieser letzten Spannung fängt man die zweite Beobachtung an: wieder wird die Verbindung zwischen A und B abgeschlossen, B so weit wie möglich leer gepumpt, die Verbindung wieder hergestellt und die resultirende Spannung bestimmt. Die dritte Beobachtung fängt mit Luft von dieser letzten Spannung an, und „so fährt man fort von Verdünnung zu Verdünnung, solange die Umstände es gestatten.“[3])

Es ist klar, dass auf diese Weise jede folgende Beobachtung von allen Fehlern ihrer Vorläuferinnen abhängt.

1) Siljeström, Pogg. Ann. 151. p. 576. 1874.
2) Siljeström, l. c. p. 575.
3) Siljeström, Pogg. Ann. 151. p. 452.

Da ich wünschte, die erwähnten und noch einige andere Fehlerquellen zu vermeiden, wurde der Apparat auf die folgende Weise eingerichtet.

Zwei eiserne Cylinder, *A* und *B* (Fig. 8), von 6 mm Wanddicke wurden durch ein starkes, eisernes, mit Hahn versehenes Rohr miteinander verbunden. Der Cylinder *A* kann ausserdem mittels des Hahnes *b* verbunden werden mit einem Trockenapparat, der Cylinder *B* mittels des Hahnes *c* mit der Luftpumpe. Beide Cylinder wurden, eng passend in messingene, auf drei soliden Füsschen ruhende Hülsen, in ein Wasserbad von Zink gesetzt, dessen oberer Rand 1 cm höher lag als das die beiden Cylinder verbindende Rohr, und dessen Vorderwand aus Glas gefertigt ist. Der ganze Apparat wurde mit einem festen hölzernen, miteinander kreuzenden Stützlatten *E* und *F* versehenen Fussgestelle auf die Eichenholzplatte eines Tisches festgeschraubt, der auf einem der einzeln fundirten und von dem Boden ganz isolirten Pfeiler im Laboratorium steht und auch das Kathetometer trug.

In dem Boden des Cylinders *B* ist ein Manometer befestigt, bestehend aus einem Rohre von 9 mm Durchmesser, welches ich selbst mit der grössten Sorgfalt verfertigt habe. Es befindet sich in einem zinknen Kasten, dessen Hinterwand aus einer Platte von Milchglas besteht, worauf die Projection des Meniscus sich deutlich abzeichnet. Die Vorderwand ist ein dickes, vollkommen ebenes Spiegelglas, an welches das Manometer und ein in 0,5° C. getheiltes Thermometer gestellt war.

In dem Boden des Bades ist, wo das Manometer hindurchgeht, eine kegelförmige Oeffnung angebracht, welche das Manometerrohr umgibt. Jenachdem das zerstossene Eis, womit das Bad während der Experimente bis an den Rand gefüllt ist, schmilzt, fliesst Wasser von 0° C. dem mit Cylinder *B* verbundenen Schenkel des Manometers entlang in den Zinkkasten, woraus es mittelst eines Hahnes wegfliessen kann. Zwar würde es am besten sein, auf diese Weise den Inhalt des Cylinders, den des mit Luft gefüllten Theiles des Manometers und das Quecksilber stets auf 0° zu halten. Indess beeinträchtigt das niederströmende Wasser die Sicherheit,

womit man den Meniscus fixirt, zu sehr. Besser erschien es, den Theil des Rohres, worauf bei der Messung das Fernrohr gerichtet war, auf constanter, wenig von 0° verschiedener Temperatur zu halten. Dazu wurden drei Wände und der Boden des Kastens dick mit Wolle bekleidet. In die Wände wurden kleine Oeffnungen gemacht, wodurch die wollene Hülle fortwährend feucht erhalten wurde. Auf diese Weise gelang es mir, die Temperatur des Bades, worin der mit Quecksilber gefüllte Theil des Manometers eingesenkt war, während der Beobachtungen zwischen sehr engen Grenzen zu erhalten, während es, wo nöthig, mittelst des Hahnes auf constanter Höhe gehalten wurde.

Die Höhe der Quecksilbersäulen wurde gemessen mittelst eines Kathetometers. Ein Theil des in 100 Theile getheilten Kopfes der Mikrometerschraube entspricht 0,005 mm auf dem Nonius der Meterscala. Da solch ein Theil 1 mm lang ist, kann man mit einer Loupe 0,001 mm sehr gut schätzen. Im Gesichtsfelde des siebenmal vergrössernden Fernrohrs war ein Draht ausgespannt, welchen ich bei jeder Beobachtung mit der Kuppe des Meniscus in Berührung brachte und seinen Rand bedecken liess. Das Thermometer des Kathetometers wurde vor und nach jeder Beobachtung abgelesen.

Nachdem bei jeder Beobachtung der ganze Apparat mit trockener und von Kohlensäure befreiter Luft und das Bad mit Eis gefüllt ist, werden:

1) *b* und *c* geschlossen, und wenn die Luft in den Cylindern sich nicht mehr abkühlt, der Unterschied in Höhe P zwischen *d* und *e* gemessen;

2) *a* geschlossen, *c* geöffnet und die Luft aus B so weit entfernt, dass sie eine vorher gewählte, niedrige Spannung P' hat, welche, nachdem *c* wieder geschlossen wird, genau gemessen wird;

3) *a* geöffnet und die durch die Verbindung von A und B entstandene Spannung P'' bestimmt.

Hiermit ist eine Beobachtung abgeschlossen. Um die folgende vorzubereiten, öffnet man *b* und lässt langsam Luft aus dem Trockenapparat in A hineinströmen, bis die Spannung in beiden Cylindern wieder ungefähr derjenigen gleich ist, womit man die vorige Beobachtung angefangen hat.

Auf diese Weise kann man die Zahl der voneinander völlig unabhängigen Beobachtungen mit Luft von einer bestimmten Spannung nach Gefallen vornehmen. Verbindet man eine dieser Reihen, worin von verschiedenen Spannungen ausgegangen ist, miteinander, dann muss dadurch eine Veränderung in PV, wenn diese besteht, hervortreten.

Bei vier Versuchsreihen, welche zwischen dem 28. Mai und 19. Juni ausgeführt wurden, bin ich von den folgenden Drucken ausgegangen:

1) $P = 248$, 2) $P = 62$, 3) $P = 31$, 4) $P = 16$ mm.

Von den vier Reihen bestehen die drei ersten aus 20, die letzte aus 18 Einzelbeobachtungen. Jede dieser Reihen liefert also ebenso viele Combinationen von P, P' und P''.

Es sei V das Volumen des Cylinders A, vermehrt um den Raum, welchen b, g und h einschliessen, V' das Volumen des Cylinders B, vermehrt um den Inhalt der in f und c begrenzten Röhre und um den Theil des Manometerrohres, das von dem Nullpunkte jenes Rohres begrenzt wird, δ' und δ'' den Inhalt des Theiles jenes Rohres, wobei das Quecksilber bei dem Bestimmen von P' und P'' unter jenen Nullpunkt sinkt.

Gilt dann das Boyle-Mariotte'sche Gesetz unbedingt, so muss die Gleichung:

$$(V + V' + \delta'')P'' = VP + (V' + \delta')P'$$

für alle Werthe von P und P' gelten.

Aus ihr folgt:

$$\frac{V'}{V} = \frac{P - P''}{P'' - P'} - \frac{\delta'' P'' - \delta' P'}{P'' - P'} \cdot \frac{1}{V}.$$

Setzen wir jetzt in den ersten Term des zweiten Gliedes für P, P' und P'' die aus den vier Reihen gefundenen Werthe ein, so wird:

1) Reihe: $\frac{P - P''}{P' - P'} = 1{,}029 \pm 0{,}0_3 3$ (kleinst. gef. Werth 1,025, grösst. 1,032),
2) „ „ $= 1{,}052 \pm 0{,}0_3 9$ („ „ „ 1,043, „ 1,059),
3) „ „ $= 1{,}065 \pm 0{,}0_3 9$ („ „ „ 1,057, „ 1,073),
4) „ „ $= 1{,}080 \pm 0{,}0_2 12$ („ „ „ 1,068, „ 1,090).

Wir haben also für Spannungen von ungefähr:

$$\begin{aligned}
248 \text{ mm} \ldots \frac{V'}{V} &= 1{,}029 - \Delta \;\; \pm 0{,}0_3 3, \\
62 \;\text{»} \ldots \;\text{»} &= 1{,}052 - \Delta' \; \pm 0{,}0_3 9, \\
31 \;\text{»} \ldots \;\text{»} &= 1{,}065 - \Delta'' \pm 0{,}0_3 9, \\
16 \;\text{»} \ldots \;\text{»} &= 1{,}080 - \Delta''' \pm 0{,}0_3 12,
\end{aligned}$$

worin Δ, Δ' u. s. w. den noch nicht beobachteten veränderlichen Term vorstellen.

Die Länge des in diesem Term vorkommenden Theiles des Manometerrohres betrug:

	für P'	für P''
bei den Beobachtungen aus der 1. Reihe . .	3,3 mm	62,1 mm
» » » » » 2. » . .	3,4 »	15,8 »
» » » » » 3. » . .	3,9 »	9,6 »
» » » » » 4. » . .	3,6 »	5,7 »

Ist also i der Inhalt eines Theiles des Rohres, der 1 mm lang ist, dann haben wir:

$$\Delta = \frac{62{,}1 \times 124{,}2 - 3{,}3 \times 6{,}6}{124{,}2 - 6{,}6} \cdot \frac{i}{V}, \qquad \Delta' = \frac{15{,}8 \times 31{,}6 - 3{,}4 \times 6{,}8}{31{,}6 - 6{,}8} \cdot \frac{i}{V},$$

$$\Delta'' = \frac{9{,}6 \times 19{,}2 - 3{,}9 \times 7{,}8}{19{,}2 - 7{,}8} \cdot \frac{i}{V}, \qquad \Delta''' = \frac{5{,}7 \times 11{,}4 - 3{,}6 \times 7{,}2}{11{,}4 - 7{,}2} \cdot \frac{i}{V}.$$

Der innere Durchmesser des Rohres beträgt im Durchschnitt 9 mm, der des Cylinders A ist 92 mm und seine innere Höhe 215 mm.

Wir haben also:

$$\frac{i}{V} = \frac{63}{14\,290\,000} = 0{,}0_4 44;$$

ein Werth, welcher sicher nicht unter dem wirklichen liegt, weil bei der Berechnung von V das ganze Rohr bgh ausser Betrachtung geblieben ist.

Die Correctionen, welche an V'/V anzubringen sind, sind also:

$$0{,}0_2 3, \quad 0{,}0_3 8, \quad 0{,}0_3 5 \quad \text{und} \quad 0{,}0_3 4.$$

Da die drei letzten schon innerhalb die Grenzen der wahrscheinlichen Fehler der Beobachtungen fallen, haben wir:

$$\begin{aligned}
V'/V &= 1{,}026, \quad 1{,}052, \quad 1{,}065, \quad 1{,}080, \\
\text{oder} \quad (V+V')/V &= 2{,}026, \quad 2{,}052, \quad 2{,}065, \quad 2{,}080.
\end{aligned}$$

Die Zunahme des Volumens also, von der wir wissen, dass sie immer dieselbe war, scheint veränderlich, wenn wir sie dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz nach aus den übereinstimmenden Spannungen ableiten.

Nennen wir für Luft von ungefähr 248 mm Spannung $VP = 1$, dann folgt aus unseren Beobachtungen:

für	Luft	von	ungefähr	62	mm	Spannung	$PV = 0{,}9878$,
„	„	„	„	31	„	„	$PV = 0{,}9811$,
„	„	„	„	16	„	„	$PV = 0{,}9740$.

Diesen Werthen entspricht die Gleichung:

$$PV = 0{,}9473 + 0{,}22 \log S,$$

worin S die ursprüngliche Spannung in Millimetern ist. Gälte sie allgemein, so würde für $PV = 0$ $S = 10^{-43}$. Bei dieser sich der Null nähernden Spannung müsste also die Luft das Vermögen, sich ohne Erwärmung auszudehnen, verlieren.

Es ist nicht meine Absicht, aus meinen vier Beobachtungsreihen solche weittragende Beziehungen ableiten zu wollen. Aus denselben folgt nur innerhalb der Beobachtungsgrenzen:

Wird das Volumen von Luft von niedriger Spannung in einem geschlossenen Raume verdoppelt, so verhält sie sich, als ob ihre Elasticität mit der Spannung abnähme.

Ob dies wirklich der Fall ist, oder ob diese Erscheinung einer anderen Ursache zugeschrieben werden soll, will ich vor der Hand übergehen, indess noch einiges über die Correction mittheilen, welche an den ursprünglichen Beobachtungen für unseren Zweck anzubringen sind.

Vor allem sei bemerkt, dass nicht corrigirt ist für die Zusammenpressung, welche die 6 mm dicken eisernen Wände der Cylinder unter dem Drucke von noch nicht einer Atmosphäre erleiden. In dem Ausdrucke für V'/V kommt ihre Wirkung, wie oben die von δ' und δ'', nur vor als Function von V und hat demzufolge nur Einfluss auf Decimalen, welche ausser unserer Betrachtung liegen.

Damit man beurtheilen könne, inwieweit die wahrgenommenen Spannungen P, P' und P'' innerhalb der Grenzen vom Mangel an Constanz der Temperatur des Manometers und des Kathetometers beeinflusst würden, wurde aus jeder einzelnen Bestimmung die Lage des Nullpunktes des Manometers abgeleitet. Auf diese Weise lieferte jede Reihe etwa zwanzig Bestimmungen dieses Punktes aus Werthen von P, weitere zwanzig aus Werthen von P' und zwanzig aus Werthen von P''.

Nun ist der Einfluss von Temperaturveränderungen der

Scala auf die scheinbare Lage dieses Punktes und von denen des Quecksilbers auf seine wahre Lage weit grösser als ihr Einfluss auf die Werthe von P u. s. w. selbst, da der letzte dem Unterschiede, der erste der halben Summe ihrer Aenderungen in der Länge proportional ist, welche die beiden Quecksilbersäulen während der Beobachtungen eines Tages erfahren. Aus den Beobachtungen folgt:

1. Dass die Lage jenes Punktes in Bezug auf die verschiedenen gemessenen Werthe von P, P' und P'' auf vollkommen die nämliche Weise sich ändert, als übereinstimmend mit der einer anderen Wege entlang bestimmten conischen Form des Rohres.

2. Dass der wahrscheinliche Fehler der genannten Bestimmungen in den verschiedenen Reihen zwischen $\pm 0{,}003$ und $\pm 0{,}007$ mm liegt, ein Werth, welcher die Summen der bei der Einstellung des Fernrohrs und der Ablesung des Schraubenkopfes gemachten wahrscheinlichen Fehler nicht übersteigt.

Danach wurden die zu einer Reihe gehörenden Werthe von P u. s. w. als wie bei constanter Temperatur erhalten angesehen.

Von der grössten Wichtigkeit ist eine sorgfältige Betrachtung der Depressionen, welche die Oberflächenspannung in den Menisken verursacht.

Das Manometer war nicht vollkommen cylindrisch. Stieg die Quecksilbersäule im geschlossenen Schenkel jedesmal 10 mm, so sank die im geöffneten Schenkel jedesmal um 10,45 mm. Die Durchmesser zweier an beiden Seiten auf 5 mm innerhalb der Menisken liegenden Durchschnitte des Rohres verhalten sich also wie $\sqrt{104{,}5}:10$, die Durchschnitte in den auf 350 mm voneinander entfernten Menisken selbst wie 10,3 : 10 vom geschlossenen Ende an gerechnet.

Dabei übertraf die Höhe des Meniscus im geschlossenen Schenkel, in dem die Erweiterung aufwärts gekehrt war, stets die im geöffneten; das Verhältniss zwischen beiden Höhen war im Durchschnitt wie 1,3 : 1.

Bei diesem constanten Verhältniss der Durchmesser im Meniscus und bei diesem constanten Unterschiede ihrer Höhen war der Betrag der Correctionen, welche der Depression wegen bei P, P' und P'' angebracht werden mussten,

für alle diese Grössen die nämliche, und wohl — der Tabelle von Delcros nach — gleich $\pm 0,14$ mm; auf den Werth von $(P-P'')/(P''-P')$ hatten sie somit keinen Einfluss.

Der constante Unterschied in den Höhen der Menisken besteht nur dann, wenn bei jeder Messung das Quecksilber vor der letzten Einstellung sich in derselben Richtung durch das Rohr bewegt.

Bei den Messungen, welche sich auf P beziehen, bewegt es sich, weil man Luft hineinlässt, vom geöffneten nach dem geschlossenen Ende, und dies ist auch der Fall, wenn man P'' bestimmen will, weil dann immer durch Zusammenfügung der Cylinder die Spannung zunimmt.

Nur wenn man P' bestimmen will, bewegt sich das Quecksilber in entgegengesetzter Richtung, da dabei die Luft evacuirt wird. Aber dies kann man immer dadurch verhüten, dass man die Verdünnung einige Millimeter zu weit fortsetzt und nachher plötzlich etwas Luft einlässt. Diese Methode ist besonders zu empfehlen, wenn man sich der äussersten Grenze der Leistungsfähigkeit der Luftpumpe nähert, weil man beim Differentialbarometer in diesem Fall der Gefahr nicht immer entgehen kann, dass die Beobachtungen aufeinander folgen, wie z. B.:

Geschlossener Schenkel.		Geöffneter Schenkel.	
Gipfel 235,24 Rand 233,88	Höhe des Meniscus 1,36	Gipfel 221,88 Rand 220,74	Höhe des Meniscus 1,14
Gipfel 231,64 Rand 230,66	Höhe des Meniscus 0,98	Gipfel 225,56 Rand 224,08	Höhe des Meniscus 1,48

Die Ursache dieser plötzlichen Veränderung ist klar. Wenn man im Augenblicke, wo die Pumpe an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit angelangt ist, das Pumpen fortsetzt, und der Unterschied der dann von aussen auf die Quecksilbersäule wirkenden Kräfte nicht ausreicht, um die Reibung in dem zweimal gebogenen Rohre zu überwinden, so addirt er sich zu den molecularen Kräften, und zuerst entsteht eine Formveränderung; das an der Pumpenseite liegende Ende wird convex, das davon abgewendete abgeplattet. Man kann so leicht, wenn die Pumpe diese Grenze erreicht hat, durch langsames Pumpen der Randwinkel im geschlossenen Schenkel bis 90° steigern.

Haarlem, 5. August 1889.

XII. *Bekanntmachung der Physikalisch-technischen Reichsanstalt über die Prüfung electrischer Messgeräthe.*

(Aus der Zeitschrift für Instrumentenkunde, 1889, Juli.)

A. Bestimmungen.

(Centralblatt für das deutsche Reich, 1889, Nr. 23, p. 310.)

Die zweite (technische) Abtheilung der Physikalisch-technischen Reichsanstalt übernimmt die Prüfung der zeitigen Werthe von electrischen Widerständen und Normalelementen, sowie der Angaben von Strommessern und Spannungsmessern für Gleichstrom. Es bleibt der Reichsanstalt vorbehalten, vor der Zulassung zur Prüfung eine Untersuchung der Brauchbarkeit und Dauerhaftigkeit dieser Geräthe eintreten zu lassen.

Untersuchungen anderer als der oben genannten electrischen Geräthe und Einrichtungen übernimmt die Reichsanstalt, soweit nach ihrem Ermessen ein allgemeines technisches oder wissenschaftliches Interesse dabei vorliegt. Ueber den Umfang und die Ausführung solcher Untersuchungen findet eine besondere Vereinbarung mit den Betheiligten statt.

Die Prüfung electrischer Messgeräthe wird nach Maassgabe folgender Bestimmungen ausgeführt und kann auf Verlangen mit einer Beglaubigung verbunden werden. Der Erlass von Bestimmungen über die Prüfung hier nicht genannter Messgeräthe wird vorbehalten.

I. Widerstände.

§ 1. Die Beglaubigung ist vorbehaltlich der Bestimmungen im § 3 Abs. 3 und § 5 nur zulässig für Einzelwiderstände und Widerstandssätze aus Platinsilber, Neusilber und ähnlichen Legirungen, deren Leitungsfähigkeit durch die Temperatur erheblich grössere Veränderungen als die der vorgenannten Materialien nicht erfährt. Widerstände aus Graphit, Kohle und Electrolyten sind von der Beglaubigung ausgeschlossen.

§ 2. Die Einrichtung der zur Beglaubigung zuzulassenden Widerstände soll folgenden Anforderungen genügen:

1. Die Anlage soll hinreichende Sicherheit und Unveränderlichkeit der Werthe gewährleisten.

2. Theile, deren Beschädigung oder willkürliche Veränderung leicht möglich und schwer wahrnehmbar ist, sollen in einem festen, bei der Einreichung abnehmbaren Gehäuse eingeschlossen sein, welches Einrichtungen für Aufnahme der durch die Reichsanstalt anzubringenden Sicherheitsverschlüsse trägt.

3. Auf jedem Messgeräth soll eine Geschäftsnummer und eine Geschäftsfirma vermerkt sein; die letztere kann durch ein amtlich eingetragenes Fabrikzeichen ersetzt werden.

4. Der Werth des Widerstandes soll unter Beifügung der Bezeichnung *Ohm* in dieser Weise auf dem Messgeräth unzweideutig angegeben sein; auf Widerstandssätzen ist die vorgenannte Bezeichnung nur einmal erforderlich.

§ 3. Je nach dem Antrage der Betheiligten werden die Widerstände als Gebrauchswiderstände oder als Präcisionswiderstände geprüft und beglaubigt, und zwar werden beglaubigt:

1. als Gebrauchswiderstände solche Widerstände, deren Abweichung von den Normalen der Reichsanstalt bei $+15$ Grad des hunderttheiligen Thermometers $\pm 0{,}005$ des Sollwerthes nicht überschreitet,

2. als Präcisionswiderstände solche Widerstände, welche bei der auf ihnen verzeichneten Temperatur von den Normalen der Reichsanstalt um nicht mehr als $\pm 0{,}001$ des Sollwerthes abweichen.

Bei Widerstandssätzen sollen diese Fehlergrenzen sowohl von jedem einzelnen Widerstand als von beliebigen Zusammenfassungen mehrerer Widerstände eingehalten werden.

Die Angabe der Temperatur auf Präcisionswiderständen hat durch den Verfertiger zu erfolgen. Nur bei Glasröhren mit Quecksilberfüllung, deren Beglaubigung als Präcisionswiderstände statthaft ist, übernimmt die Reichsanstalt auf Wunsch der Betheiligten die Anbringung dieser sowie der nach § 2 Nr. 4 erforderlichen Bezeichnungen.

Die Prüfung von Gebrauchswiderständen erfolgt durch Vergleichung bei mittlerer Zimmertemperatur, diejenige von

Präcisionswiderständen bei zwei verschiedenen, passend gewählten Temperaturen.

§ 4. Die Beglaubigung geschieht durch Aufbringen eines Stempels und einer Prüfungsnummer in der Nähe der Angabe des Widerstandswerthes, durch Anlegung von Sicherheitsverschlüssen am Gehäuse, sowie durch Ausfertigung eines Beglaubigungsscheins. Bei Widerstandssätzen wird der Stempel in die Nähe eines der mittleren unter den angegebenen Widerstandswerthen gesetzt. Die Stempel und die Verschlüsse zeigen das Bild des Reichsadlers und die Jahreszahl der Prüfung. Bei dem Stempel für Präcisionswiderstände tritt ein fünfstrahliger Stern hinzu.

Der den gestempelten Widerständen beigegebene Beglaubigungsschein bekundet bei Gebrauchswiderständen ihre Abweichung von den Normalen der Reichsanstalt bis auf $\pm 0{,}001$, für Präcisionswiderstände bei zwei Temperaturen bis auf wenigstens $\pm 0{,}0_3 1$ ihres Sollwerthes, doch wird bei kleineren Widerständen die Angabe der Abweichungen bis zu $0{,}0_5 1$ *Ohm* geführt. Hierbei ist anzugeben, dass das *Ohm* zu 1,06 *Siemens-Einheiten* berechnet ist.

§ 5. Widerstände aus starken Kupferseilen; welche den Bestimmungen unter § 2 Nr. 1, 3, 4 genügen, können ausnahmsweise zur Prüfung zugelassen werden. Ein solcher Widerstand wird bei der auf demselben angegebenen Temperatur oder, falls eine derartige Angabe fehlt, bei +15 Grad mit den Normalen der Reichsanstalt verglichen und, wenn die Abweichungen $\pm 0{,}01$ des Sollwerthes nicht überschreiten, an den Abzweigungsstellen gestempelt. In der beigegebenen Prüfungsbescheinigung wird die Einhaltung der Fehlergrenzen bekundet und das Gewicht des Widerstandes aufgeführt.

II. Normalelemente.

§ 6. Bis auf weiteres werden zur Prüfung und Beglaubigung nur Normalelemente nach **Latimer Clark** mit der Bezeichnung als solche zugelassen, sofern deren Einrichtung ein Umkehren gestattet, ohne dass das Zink mit dem Quecksilber in Berührung kommt. Auch sollen die Anforderungen unter § 2 Nr. 1 bis 3 erfüllt sein. Etwaige mit den Nor-

malelementen fest verbundene Thermometer müssen vor ihrer Einfügung der Reichsanstalt zur Prüfung vorgelegen haben und deren Prüfungsstempel tragen.

§ 7. Die Prüfung eines Normalelements erfolgt durch Vergleichung mit den Normalen der Reichsanstalt; ist die Abweichung nicht grösser als $\pm 0{,}001$ *Volt*, so wird das Element unter sinngemässer Anwendung der Bestimmungen unter § 4 Abs. 1 gestempelt und in dem beigegebenen Beglaubigungsschein die Einhaltung der vorstehenden Fehlergrenze bekundet.

III. Strommesser und Spannungsmesser.

Zur Prüfung und Beglaubigung zugelassen werden bis auf weiteres Strommesser für Stromstärken bis zu 1000 *Ampère* und Spannungsmesser für Spannungen bis zu 300 *Volt*, sofern dieselben den Anforderungen unter § 2 Nr. 1 bis 3 genügen, und sofern auf ihnen die Werthe der Scalentheile unter Beifügung der Bezeichnung *Ampère*, resp. *Volt* in diesen Einheiten unzweideutig vermerkt sind.

Auf Messgeräthen, deren verbürgte Anwendung auf einen Theil der vorhandenen Scala eingeschränkt werden soll, sind die Grenzen ihres Anwendungsgebietes anzugeben in der Form: „Strommesser richtig von . . . . . bis . . . . *Ampère*“, resp. „Spannungsmesser richtig von . . . . . bis . . . . *Volt*“. Hierbei soll das Anwendungsgebiet wenigstens 10 Scalenintervalle umfassen.

§ 9. Die Prüfung eines Strommessers oder eines Spannungsmessers erfolgt durch Vergleichung mit den Normalen der Reichsanstalt an wenigstens drei Scalenstellen, und zwar bei steigender sowie bei fallender Stromstärke, resp. Spannung.

Bei der Prüfung von Spannungsmessern, welche nach unzweideutiger Aufschrift nur mit kurzer oder nur mit langdauernder Einschaltung gebraucht werden sollen, wird die Dauer der Einschaltung dementsprechend bemessen, und zwar im ersten Falle auf höchstens eine Minute, im anderen Falle auf wenigstens eine Stunde. Fehlt eine Angabe der Einschaltungsdauer, für welche ein Spannungsmesser bestimmt ist, so sollen die Fehlergrenzen für kurze und für dauernde Einschaltung eingehalten werden.

§ 10. Die Beglaubigung erfolgt bei Messgeräthen ohne Beschränkung des Anwendungsgebietes, wenn die gefundenen Fehler entweder nicht über $\pm 0{,}2$ der die Prüfungsstelle enthaltenden, resp. ihr benachbarten Scalenintervalle oder nicht über $\pm 0{,}01$ des Sollwerthes hinausgehen; bei Geräthen mit beschränkter Anwendung der Scala (§ 8 Abs. 2) soll der Fehler innerhalb des Anwendungsgebietes $\pm 0{,}01$ des Sollwerthes nicht übersteigen.

Die Stempelung eines Strommessers oder eines Spannungsmessers geschieht nach Maassgabe der Bestimmungen unter § 4 Absatz 1; der Stempel erhält seinen Platz nahe der Mitte des Anwendungsgebietes der Scala. Dem gestempelten Messgeräth wird ein Beglaubigungsschein beigegeben, welcher die gefundenen Fehler bekundet.

IV. Gebühren.

§ 11. Es werden erhoben:

1. für die Prüfung und Stempelung	
a) eines einzelnen Gebrauchswiderstandes eine Gebühr von	2,00 M.
b) eines Satzes von Gebrauchswiderständen eine Grundgebühr von	2,00 „
sowie für jede einzelne Abtheilung eine Zusatzgebühr von je	0,50 „
c) von Präcisionswiderständen das Vierfache der Sätze a, resp. b	
d) eines Quecksilberwiderstandes eine Gebühr von	12,00 „
2. für die Prüfung und Stempelung eines Normalelements eine Gebühr von	1,50 „
3. für die Prüfung und Stempelung	
a) eines Strommessers unter 300 *Amp.* oder eines Spannungsmessers nach Prüfung an drei Scalenstellen eine Gebühr von . . .	3,00 „
für Prüfung jeder weiteren Stelle . . .	0,20 „
b) eines Strommessers von 300 bis ausschliesslich 600 *Amp.* das Anderthalbfache der Sätze zu a,	
c) eines Strommessers von 600 bis 1000 *Amp.* das Doppelte der Sätze zu a,	

4. für nachträgliches Aufbringen der vorgeschriebenen Bezeichnungen . . . . 0,50 M.
5. für die Prüfung von Messgeräthen, deren Stempelung sich als unzulässig erweist, Gebühren nach Maassgabe der aufgewendeten Arbeit, und zwar für die Stunde . . . . 1,50 „
   werden die gefundenen Fehler dem Betheiligten mitgetheilt, so erfolgt die Ansetzung der Gebühren wie bei gestempelten Geräthen.
6. für Untersuchung der Brauchbarkeit und Dauerhaftigkeit von electrischen Apparaten und Einrichtungen (vgl. Einleitung) Gebühren ebenfalls nach Maassgabe der aufgewende-Arbeit, jedoch für die Stunde . . . . . 3,00 „

Charlottenburg, den 24. Mai 1839.

Physikalisch-technische Reichsanstalt.
von Helmholtz.

B. Erläuterungen zu vorstehenden Bestimmungen.

Zu den Aufgaben der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gehört es, electrische Messgeräthe für technische Zwecke zu prüfen und auf Antrag der Betheiligen geeigneten Falls mit einer amtlichen Beglaubigung zu versehen. Die letztere soll nicht nur die Richtigkeit der Geräthe zur Zeit der Prüfung, sondern auch in gewissen Grenzen die Unveränderlichkeit ihrer Angaben gewährleisten. Die Beglaubigung musste daher vorläufig auf diejenigen wenigen Gattungen von Messgeräthen beschränkt werden, über welche bereits vielseitige und längere Erfahrungen vorliegen. Es ist aber in Aussicht genommen, später noch weitere Arten von Messgeräthen in den Bereich dieser Prüfungen zu ziehen. Namentlich sind in dieser Beziehung Condensatoren, sowie Strom- und Spannungsmesser für Wechselstrom ins Auge gefasst. Stromzeitmesser (Electricitätszähler) werden vorläufig noch nicht gestempelt, weil bei den bisher gebräuchlichen Formen ein amtlicher Verschluss nicht angebracht werden kann. Sobald dies ermöglicht ist, wird die Zulassung

dieser für das electrische Gewerbe besonders wichtigen Apparate zur Stempelung in Erwägung gezogen werden.

Für jede besondere Form eines Messgeräthes ist zunächst die Dauerhaftigkeit und Sicherheit seiner Anzeigen zu untersuchen. Sollen daher Messgeräthe einer bestimmten, bis dahin noch nicht zur Beglaubigung zugelassenen Form von der Reichsanstalt geprüft und beglaubigt werden, so ist derselben zunächst ein auf Vornahme der Voruntersuchung gerichteter Antrag unter Beifügung eines oder mehrerer derartiger Instrumente einzuliefern. Unter Umständen werden hierbei auch Apparate, deren Zulässigkeit für schwächere Stromstärken bereits anerkannt ist, einer neuen Prüfung zu unterziehen sein, wenn sie für weit höhere Stromstärken gebraucht werden sollen.

Ausserdem übernimmt die Reichsanstalt auch die Prüfung von solchen Messgeräthen, welche vorläufig zur Stempelung nicht zugelassen werden. Andere electrische Geräthe und Einrichtungen werden auf Wunsch der Betheiligten untersucht, sobald ein allgemeines Interesse dabei vorliegt.

Die Prüfung erfolgt in allen Fällen durch Vergleichung mit den Normalen der Reichsanstalt. Ueber die Einrichtung derselben, sowie über die Ausführung der Prüfungen wird demnächst in der Zeitschrift für Instrumentenkunde, sowie in electrischen Fachblättern ausführlicher berichtet werden. Die Richtigkeit der Widerstandsnormale der Reichsanstalt wird durch Vergleichung mit den Copien der Normale anderer Staaten und der von hervorragenden Physikern hergestellten Widerstandseinheiten gesichert.

Die Reichsanstalt wird bestrebt sein, die Abfertigung der zur Prüfung eingereichten Messgeräthe in der Regel in spätestens drei Wochen, vom Tage des Einganges an gerechnet, zu bewirken; nur die Abfertigung von Präcisionswiderständen und von solchen Strom- und Spannungsmessern, bei welchen eine Aenderung der Angaben mit der Zeit zu befürchten ist, wird im allgemeinen eine Frist von zwei Monaten erfordern.

Zu I.

Die Anforderungen an die zur Stempelung zuzulassenden Widerstände schliessen Gleitdrahtbrücken und ähnliche Ein-

richtungen aus, weil die Angaben derselben sich für einige Dauer nicht hinreichend verbürgen lassen. Bezüglich der Sicherheit und Unveränderlichkeit ist insbesondere auf starke Zuleitungen und sichere Verbindung der Widerstandsdrähte mit den Zuleitungen zu sehen.

Bei Präcisionswiderständen darf nach Erwärmung auf 50° eine Aenderung des Widerstandes um $0{,}0_45$ seines Sollwerthes nicht eintreten. Die Drähte sollen so befestigt sein, dass sie bei dem Gebrauche keinen Verbiegungen ausgesetzt sind. Auch ist es rathsam, Rollen von möglichst grossem Durchmesser zu verwenden und überhaupt bei dem Wickeln des Drahtes erhebliche Gestaltsänderungen desselben zu vermeiden. Die Wickelung ist derartig anzuordnen, dass der Draht die Wärme schnell an die Umgebung abgeben kann. Endlich empfiehlt es sich, Vorkehrungen zur Einfügung von Thermometern in das Innere der Präcisionswiderstände vorzusehen, um die Ermittelung der Drahttemperatur zu erleichtern.

Zu II.

Das Quecksilbersulfat-Element nach Latimer Clark ist bis jetzt das einzige Normalelement, welches in einer zur Versendung geeigneten Form hergestellt wird. Es ist nicht ausgeschlossen, die Beglaubigung später noch auf andere Normalelemente auszudehnen.

Zu III.

Das Zeigerwerk der Strom- und Spannungsmesser darf durch Erschütterungen infolge des Transports oder plötzlicher Einschaltung des Stromes keine nachtheiligen Veränderungen erfahren; auch sollen die Messgeräthe durch äussere magnetische Kräfte von mässiger Stärke, wie solche im Betriebe nicht leicht zu vermeiden sind, in erheblichem Grade nicht beeinflusst werden.

Als Einstellung des Messgerähts für eine bestimmte Stromstärke oder Spannung gilt in der Regel diejenige Lage des Zeigers, auf welcher derselbe ohne Beeinflussung seiner Schwingungen seitens des Beobachters zur Ruhe kommt. Nur auf ausdrückliches Verlangen des Betheiligten wird als Einstellung diejenige Lage des Zeigers angenommen, in welcher derselbe zurückbleibt, wenn man ihn mit der Hand

hemmt und ihn so sich langsam aufwärts oder abwärts über die Scala bewegen lässt; in solchem Falle wird aber dem Beglaubigungsschein ein bezüglicher Vermerk eingefügt.

Bei Spannungsmessern erfolgt die auf wenigstens eine Stunde ausgedehnte Einschaltung mit der mittleren Spannung des Anwendungsgebietes, sofern ein solches auf der Scala abgegrenzt ist; anderenfalls erfolgt die dauernde Einschaltung mit derjenigen Spannung, bei welcher das Messgeräth die grösste Empfindlichkeit besitzt, oder falls ein grösseres Gebiet gleicher Empfindlichkeit vorhanden ist, mit der mittleren Spannung desselben. Im Beglaubigungsschein wird angegeben, mit welcher Spannung die langdauernde Einschaltung erfolgt ist. Beantragt der Betheiligte die letztere für mehr als eine Spannung, oder wird ein solches Verfahren seitens der Reichsanstalt für erforderlich erachtet, so werden für diese Mühewaltungen besondere Gebühren erhoben.

Strom- und Spannungsmesser, welche in ein plombirbares Gehäuse nicht eingeschlossen werden können, werden nach der Vorschrift in § 8, bezw. § 2 Nr. 2 nicht gestempelt. Die meisten derartigen Messgeräthe, z. B. die bisher gebräuchlichen Torsionsdynamometer und Torsionsgalvanometer, haben ihren Charakter als Laboratoriumsinstrumente im wesentlichen bewahrt. Wer mit solchen Geräthen arbeitet, wird in der Regel mit electrischen Messungen soweit vertraut sein, dass er die Prüfung ihrer Angaben mittelst Widerstände und Normalelemente oder Silber-, bezw. Kupfervoltameter selbst ausführen kann. Wird indessen die Untersuchung eines solchen Geräthes gemäss Abs. 2 der Einleitung von der Reichsanstalt gewünscht, so wird sie nach besonderer Vereinbarung mit den Betheiligten übernommen werden.

Zu IV.

Soweit die Gebühren nach der aufgewendeten Zeit berechnet werden, ist für laufende Prüfungen, welche von technischen Hülfsarbeitern unter Aufsicht ausgeführt werden können, ein geringerer Satz, dagegen für Arbeiten, welche von wissenschaftlichen Beamten der Reichsanstalt zu erledigen sind, ein höherer Satz für die Stunde zu Grunde gelegt worden.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1889. ANNALEN № 11.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXVIII.

I. *Zur Theorie des Volta'schen Elements und der galvanischen Polarisation;*

von E. Warburg.

(Hierzu Taf. IV Fig. 1.)

§ 1. Volta'sche Elemente sind inconstant nicht nur sofern sie Strom liefernd polarisirt werden, sondern auch sofern die electromotorische Kraft des offenen Elements mit der Zeit veränderlich ist. Zahlreiche Beobachtungen über das letztere Verhalten sind neuerdings von Damien[1]) veröffentlicht worden, welcher verschiedene Volta'sche Elemente stromlos aufbewahrte und die Veränderung ihrer electromotorischen Kraft 150 Tage hindurch verfolgte.

Nachdem ich für verschiedene Fälle als Ursache dieser Veränderung die in den Elementen absorbirte atmosphärische Luft durch den Versuch nachgewiesen hatte, beschloss ich, deren Einfluss unter möglichst einfachen Verhältnissen systematisch zu untersuchen. Ich construirte und untersuchte dazu Elemente aus zwei gleichen metallischen Electroden in einem Electrolyten, dessen Luftgehalt an den beiden gleichen Electroden ein verschiedener war, Elemente, welche ich Luftelemente nennen will. Dabei ergab sich dann, dass die Theorie dieser Luftelemente in einer Beziehung steht zu der Theorie des Volta'schen Elements und seiner Polarisirbarkeit.

§ 2. Die Einrichtung der Luftelemente zeigt Taf. IV Fig. 1. Der Kolben *K* wird in passender Lage durch *B* mit dem Electrolyten gefüllt, *B* zugeschmolzen und *A* an eine Körting'sche Wasserstrahlluftpumpe angesetzt. Man kocht die Flüssigkeit in *K* gut aus, wobei sie sich, unter dem in der Wasserluftpumpe vorhandenen kleinen Druck stehend, nur

1) B. C. Damien, Ann. de chim. et de phys. (6) 6. p. 289. 1885.

wenig erwärmt, und schmilzt bei A ab. Hierauf bringt man den Apparat in die Lage der Fig. 1, giesst so die Flüssigkeit in das Rohr CDE, welches bei E_1, E_2 Electroden aus dem gleichen Metall enthält, und kocht noch einmal im Vacuum, besonders bei E_1 und E_2 aus, um das an den Glaswänden und den Electroden haftende Gas zu entfernen. Oeffnet man jetzt bei A, so ist die in den Kolben K gelangte Luft, sowie die Luft bei A durch die 60 cm hohe Flüssigkeitsschicht CE von den Electroden abgesperrt und kann nur durch den sehr langsamen Diffusionsprocess nach E gelangen. Auch war am zehnten Tage, nachdem bei A geöffnet worden, noch kein Anzeichen dafür vorhanden, dass Luft nach E gelangt wäre.

Man richtet einen dem beschriebenen Apparat genau gleichen her, aus welchem man aber die atmosphärische Luft nicht entfernt. Die beiden Apparate werden an den Stellen AA' durch einen mit dem angewandten Electrolyten gefüllten Glasheber verbunden, und man kann nun die electrische Differenz zwischen den Vacuumelectroden E_1, E_2 einerseits und den Luftelectroden E_1', E_2' andererseits messen. Zwei Electroden wurden in jedem Apparat angewandt, um den Einfluss zufälliger Ungleichheiten kennen zu lernen.

§ 3. Als Electroden in E wurden Zn, Cu, Hg, Ag, Pt benutzt. In alle Apparate waren bei E 0,54 mm dicke Platindrähte eingeschmolzen, welche auf 3 mm Länge frei in den Electrolyten hineinragten. Hg-Electroden wurden erhalten, indem auf die Platindrähte etwas destillirtes, zuweilen noch anderweitig (§ 7) gereinigtes Hg gegossen wurde. Die anderen Metalle wurden auf den Platindrähten langsam electrolytisch niedergeschlagen, ein bei C eingeschmolzener Platindraht diente dabei als Anode. Das Zinkbad wurde bereitet, indem 291 g $ZnSO_4\ 7H_2O$ zum halben Liter gelöst und 326 g Na_2SO_4 hinzugegeben wurden.[1]) Kupfer wurde aus concentrirter $CuSO_4$-Lösung ausgefällt, das Silberbad war das Roseleur'sche[2]) in etwas höherer Concentration, enthielt nämlich auf 0,5 l destillirten Wassers 20 g KCN

1) S. J. Gubkin, Dissert. aus dem Berliner Institut. Freiburg 1886.
2) Schaschl. Galvanostegie. Wien 1886. p. 185.

und 12,4 g AgCN. Alle Niederschläge waren compact, das Silber polirbar.

§ 4. Die electromotorische Kraft der Luftelemente wurde bestimmt, indem ein Condensator zu ihrer Potentialdifferenz geladen und durch ein Thomson'sches Galvanometer entladen wurde. Für die gewöhnlich benutzte Capacität von 1 Mikrofarad entsprach der Ausschlag von 1 Scalentheil etwa $^1/_{1400}$ Volts. Als Normalelement diente dabei das v. Helmholtz'sche Calomelelement. Die Zinkchloridlösung enthielt 86,15 $ZnCl_2$ (käuflich) im Liter. Die electromotorische Kraft dieses Elements fand ich durch das Silbervoltameter [1]) mittelst einer Batterie von 144 solchen Elementen zu 1,072 Volts bei 20°. Da Hr. Czapski [2]) für dieselbe den Werth 1,089 gibt, so veranlasste ich Hrn. Dr. Wolff, das Calomelelement mit dem Clarkelement zu vergleichen; dabei ergab sich durch Benutzung des Rayleigh'schen Clarkwerthes das Calomel = 1,074 Volts. Die Bestimmung Czapski's fusst auf dem Werth, welchen Hr. Fr. Weber [3]) für das von ihm benutzte Normaldaniell gegeben hat; das System der Weber'schen Messungen liefert aber, wie schon Hr. Czapski hervorhebt, für das Verhältniss S.-E./Ohm einen zu grossen Werth, nämlich 0,957 anstatt 0.943 (= 1/1,06). Nun findet sich in Hrn. Fr. Weber's Abhandlung eine Angabe über die electromotorische Kraft seines Normaldaniell, welche von jenem Verhältniss unabhängig ist und nur auf einer absoluten Strommessung fusst, die Angabe nämlich, dass sein Normaldaniell = 11,451 Siem. × Weber = 1,1451 Siem. × Ampère ist. [4]) Setzt man hierin für das Verhältniss S.-E./Ohm 0,943 statt 0,957, so erhält man für das Normaldaniell 1,080 Volts statt 1,096 und indem nach Czapski Calomel/Normaldan. = 0,9942 ist, für das Calomel 1,074 Volts anstatt 1,089, übereinstimmend mit den Freiburger Messungen. Als Mittel setze ich 1 Calomel = 1,074

1) S. darüber E. Warburg, Wied. Ann. 31. p. 845. 1887.

2) S. Czapski, Wied. Ann. 21. p. 220. 1884.

3) Fr. Weber, Absolute electromagnetische und calorimetrische Messungen. Zürich 1877. p. 49.

4) Fr. Weber, l. c. p. 49.

Volts, übrigens differiren verschiedene Calomels unter sich in der dritten Decimale. Die electromotorischen Kräfte sind im Folgenden stets in Millivolts angegeben.

§ 5. Was zunächst das allgemeine Verhalten der Luftelemente anlangt, so zeigte sich die Vacuumelectrode stets electropositiv oder, wie ich zu sagen vorziehe, anodisch [1]) gegen die Luftelectrode. Bei Luftelementen, deren Kraft an sich klein ist, nämlich nur einige Millivolts beträgt, findet man zuweilen, obwohl selten, das umgekehrte Verhalten; dies liegt dann stets an einer ursprünglichen Ungleichheit der Electroden, stets wird eine Electrode durch Entfernung der Luft aus ihrer Umgebung anodischer, als sie war. [2])

§ 6. Die electromotorische Kraft ändert sich weiter etwas mit der Zeit, indem sie mit der Zeit zuweilen grösser, zuweilen kleiner wird. So fand sich die electromotorische Kraft in Millivolts zu verschiedenen Zeiten nach dem Ansetzen der Elemente für:

Hg in $MgSO_4$	nach	5	Stunden	116,	nach	22	Stunden	134
" "	"	"	"	106,	"	"	"	96
(anderes Element)								
Hg in KCl	nach	$^1/_2$	"	2,	"	24	"	4
" "	"	"	"	1,	"	"	"	2
(anderes Element)								
Hg in HCl	"	5	"	3,	"	"	"	2
" in KNO_3	"	1	"	120,	"	"	"	138

Sämmtliche Lösungen in vorstehenden Angaben enthielten 0,05 g-aeq. der gelösten Substanz im Liter, also z. B. 6,14 g $MgSO_4 . 7H_2O$, 3,72 g KCl, waren also ziemlich ver-

1) Man pflegt zu sagen, das Zink sei im Volta'schen Element electropositiv gegen Kupfer, ursprünglich wohl wegen der relativen Stellung von Zink gegen Kupfer in der Volta'schen Spannungsreihe, hauptsächlich weil in dem arbeitenden Element Zink die Anode ist. Zuweilen nennt man umgekehrt den Zinkpol den negativen, weil in dem offenen Element das Zink negatives Potential relativ zum Kupfer zeigt. Um Zweideutigkeiten zu vermeiden, scheint es mir daher zweckmässig, zu sagen, Zink verhalte sich im Volta'schen Element anodisch gegen Kupfer, und dieses verhalte sich kathodisch gegen Zink. Diese Bezeichnung wird im Folgenden gebraucht.

2) Dieses Resultat wurde bereits von Viard durch Beobachtungen an Luftelementen etwas anderer Construction festgestellt. (Ann. de chim. et de phys. (3) **36.** p. 129. 1852.)

dünnt. Nach 24 Stunden blieb die Kraft, durch einige Tage hin beobachtet, in der Regel ziemlich constant; bei einer concentrirten $MgSO_4$-Lösung indess, welche 3,25 g-aeq. im Liter enthielt, wuchs sie bis zum sechsten Tage, betrug nämlich:

nach	24 Stunden	2 × 24 Stunden,	4 × 24 Stunden,	6 × 24 Stunden
„	41 „	61 „	68 „	83 Millivolts

und behielt diesen Werth in den folgenden Tagen.

§ 7. Luftelemente, in welchen Electroden aus demselben Metall in demselben Electrolyten stehen, zeigen oft mehr oder weniger verschiedene electromotorische Kraft, wobei zuweilen die Ursache des verschiedenen Verhaltens bestimmt nachgewiesen werden kann. So ergab sich für Kupfer in einer Lösung von $MgCl_2$, welche 0,05 g-aeq. im Liter enthielt, die Kraft des Luftelements = 101. Als nach 24 Stunden die Flüssigkeit des Vacuumapparates, welcher hier Apparat I heissen mag, mit Luft durch Schütteln im Kolben K gesättigt wurde, ging die Kraft nicht — wie der Regel nach — bald auf 0, sondern blieb auf 57 stehen; dabei waren die Electroden des Apparates II, welche längere Zeit als Luftelectroden gedient hatten, schwärzlich geworden, während die Electroden des Apparates I röthlich geblieben waren. Als nunmehr Apparat II zum Vacuumapparat gemacht wurde, verhielten sich die Electroden in II normaler Weise anodisch gegen die Electroden des mit Luft gesättigten Apparates I, aber die Kraft betrug nur 36. Es überwiegt also der Einfluss des in dem Electrolyten gelösten Sauerstoffs, aber der auf der Electrode als Oxyd fixirte wirkt in demselben Sinne, wie jener.

Ebenso ergab sich in K_2SO_4-Lösung, welche 0,60 g-aeq. im Liter enthielt, die Kraft des Luftelements für Zink 80 oder 59, für Kupfer 60 oder 36, jenachdem frische oder stärker oxydirte Electroden verwandt wurden.

In anderen Fällen konnte bei gleich bereiteten Elementen die Ursache der Verschiedenheit der beobachteten Kräfte nicht bestimmt nachgewiesen werden. Z. B. ergab sich für Hg in $MgSO_4$-Lösung (0,05 g-aeq. im Liter) die Kraft des Luftelementes in fünf verschiedenen Zellen, indem jedesmal ungefähr 24 Stunden nach dem Ansetzen beobachtet wurde:

134, 96, 211, 190, 199. In dem letzteren Fall war destillirtes, nach der Destillation mit concentrirter HNO_3 behandeltes Hg verwandt worden: 25 ccm destillirtes Hg wurden dabei mit 10 ccm HNO_3 übergossen und mit der gebildeten salpetersauren Hg-Lösung 19 Stunden geschüttelt. Die beiden Electroden E_1 und E_2, sowie E_1' und E_2' eines und desselben Apparates differirten in der Regel nur wenig; die angegebenen Werthe sind immer die Mittel aus den von den beiden Electrodenpaaren gelieferten Werthen.

§ 8. Wenn nun auch nach dem Vorstehenden die Kraft eines bestimmten Luftelementes in ziemlich weiten Grenzen variirt, so hat sich doch eine Reihe bestimmter Gesetzmässigkeiten ergeben, von denen ich einen Theil zunächst zusammenstelle.

1. Luftelemente, deren Electrolyt ein Salz der Electroden ist, zeigen eine sehr kleine Kraft, welche sich der Null um so mehr nähert, je concentrirter die angewandte Salzlösung ist, so fand sich für:

Zn in SO_4	0,05	g-aeq.	im	Liter	die	Kraft	13
" " "	0,50	"	"	"	"	"	0
" " $ZnCl_2$	0,63	"	"	"	"	"	2
Cu in $CuSO_4$	0,022	"	"	"	"	"	7
" " "	0,218	"	"	"	"	"	5
" " "	2,18	"	"	"	"	"	2
Hg in $HgNO_3$	0,05	"	"	"	"	"	0
Hg in Hg-Sulfat	Spur	"	"	"	"	"	2
" " "	0,012	"	"	"	"	"	2
Ag in $AgNO_3$	0,05	"	"	"	"	"	11
" " "	0,5	"	"	"	"	"	0
Pt in $PtCl_4$ ungefähr $^1/_3$ (käuflich $^1/_{10}$ Sol.)		"	"	"	"	"	0

§ 9. 2. Luftelemente aus Hg in Chloriden zeigen eine sehr kleine Kraft, nämlich:

Hg in	KCl	3	24	Stunden	nach	dem	Ansetzen
" "	NaCl	3	42	"	"	"	"
" "	$MgCl_2$	5	24	"	"	"	"
" "	NH_4Cl_2	3	7	"	"	"	"
" "	NaCl + KCl	3	24	"	"	"	"
" "	HCl	2	24	"	"	"	"

Sämmtliche Lösungen enthielten 0,05 g-aeq. des angewandten Salzes im Liter.

§ 10. 3. Luftelemente aus Hg in Sulfaten zeigen eine verhältnissmässig hohe Kraft, nämlich:

Hg in $MgSO_4$ . . .	158	Hg in $CuSO_4$ . .	82
„ „ Na_2SO_4 . . .	86	„ „ $ZnSO_4$ . .	76
„ „ $(NH_4)_2SO_4$.	74	„ „ H_2SO_4 . .	55

Sämmtliche Lösungen enthielten wieder 0,05 g-aeq. des angewandten Salzes im Liter; die Elemente wurden ungefähr 24 Stunden nach dem Ansetzen beobachtet, die gegebenen Zahlen sind Mittelwerthe, hergeleitet aus Beobachtungen an verschiedenen, gewöhnlich zwei Luftelementen.

§ 11. Da die in den letzten drei Paragraphen angeführten Gesetzmässigkeiten mich zu der Erklärung des Verhaltens der Luftelemente geführt haben, so will ich diese Erklärung auch hier an diesen Gesetzmässigkeiten entwickeln.

Die Luftelemente sind eine besondere Art des Grove'schen Gaselements, das active Gas in ihnen ist Luft oder, wie von vornherein wahrscheinlich, Sauerstoff. Ueber die Ursache der electromotorischen Kraft der Gaselemente scheint ziemlich allgemein eine Ansicht zu herrschen, welche von G. Wiedemann[1]) so ausgesprochen wird: „Der Sitz der electromotorischen Kraft ist an der Berührungsstelle der mit Gas beladenen Metallplatte und der Flüssigkeit. Diese Platten verhalten sich dann ganz wie andere Metallplatten.“ [2])

Es scheint indessen von vornherein eine andere Erklärungsweise nicht ausgeschlossen, obgleich dieselbe meines Wissens bisher nie in Betracht gezogen wurde. Das in der Flüssigkeit gelöste oder in den Metallplatten occludirte Gas könnte an der Grenze zwischen Metall und Flüssigkeit einem chemischen Process unterliegen, durch welchen das Gas als solches verschwände und der Electrolyt chemisch verändert

1) G. Wiedemann, Galv. 1. p. 296. 1882.

2) Wollte man, wie ich dies zuerst versuchte, nach dieser Auffassungsweise das Verhalten der Luftelemente erklären, so könnte man die Annahme machen — welche in einzelnen Fällen von vornherein nicht unmöglich scheint —, dass durch den electrolytischen Vorgang Sauerstoff von dem grösseren Sättigungsdruck an der Kathode (p_1) zu dem kleineren an der Anode (p_2) übertragen werde. Hieraus ergibt sich dann noch nach den Principien der mechanischen Wärmetheorie (J. W. Gibbs, Trans. Conn. Acad. 3. p. 510. 1878) eine dem absoluten Werth nach berechenbare electromotorische Kraft, welche mit $\log p_1/p_2$ proportional ist. Indessen hat sich diese Erklärung durch die Erfahrung nicht bestätigt.

würde. Nach dieser Auffassungsweise würden gleiche Metallplatten in verschiedenen Electrolyten stehen.

Ich will zunächst zeigen, dass diese Erklärung für die Luftelemente wirklich zutrifft. Das Erklärungsprincip ist kurz gesagt dieses, dass in dem lufthaltigen Electrolyten etwas von dem Metall der Electroden als Metallsalz in Lösung geht, und zwar um so mehr, je grösser der Luftgehalt. Es geht also an der Luftelectrode mehr Metall, als an der Vacuumelectrode in Lösung, der Strom des Elements ist ein Concentrationsstrom, für welchen die Luftelectrode die Kathode ist.

Betrachten wir also z. B. das Luftelement, welches aus Hg-Electroden in $MgSO_4$-Lösung gebildet ist. In welcher Verbindung das Hg in Lösung vorhanden ist, habe ich nicht entscheiden können; ich will sie der Kürze halber durch Hg, SO_4 bezeichnen. Die Constitution des betrachteten Luftelements können wir dann schematisch so darstellen:

$$\underset{\text{Anode}}{\text{Vacuumelectr.}}\{Hg\,|\,MgSO_4 + x\,Hg, SO_4\,|\,MgSO_4\,|\,MgSO_4 + y\,Hg, SO_4\,|\,Hg\}\underset{\text{Kathode}}{\text{Luftel.}}$$

wo $y > x$.

§ 12. Die experimentellen Belege für die Richtigkeit dieser Erklärung sind folgende.

In einer $^1/_2$-Literflasche wurden 10 ccm von dem benutzten destillirten Hg mit $^1/_4$ l der benutzten $MgSO_4$-Lösung (0,05 g-aeq. im Liter) 58 Stunden lang geschüttelt; dazu wurde eine Schüttelvorrichtung von Muencke benutzt, welche durch einen kleinen Wassermotor getrieben wird. Nach 30 Stunden fing auf der Hg-Oberfläche ein schwärzlicher Körper an, sich zu zeigen (wahrscheinlich Hg_2O); schon nach 17 Stunden zeigte in der abfiltrirten, völlig klaren Flüssigkeit H_2S-Wasser gelöstes Metall an, die Intensität der Reaction nahm mit der Zeit stetig zu, nach 58 Stunden wurde ein schwacher, zuerst gelblicher, dann schwärzlicher Niederschlag erhalten. Durch Vergleichung mit einer Flüssigkeit von bekanntem Hg-Gehalt wurde ermittelt, dass nach 58stündigem Schütteln die Flüssigkeit ungefähr 0,076 g Hg im Liter enthielt, also 0,019 g Hg aufgenommen hatte.

Aehnliche Resultate wurden bei Benutzung von Hg er-

halten, welches nach der Destillation in der § 7 beschriebenen Weise mit HNO_3 gereinigt worden war.

Sodann wurde der Versuch mit möglichst luftfrei gemachter Flüssigkeit unter Luftabschluss wiederholt, nämlich im Vacuum der Wasserluftpumpe ausgekochte Flüssigkeit, während sie sich noch in demselben Vacuum befand, in die $^1/_2$-Literflasche gegossen, sodass diese fast ganz gefüllt war; dann die Flasche mit Kork und Kautschukkitt luftdicht verschlossen. Nach 17 stündigem Schütteln wurde in dem Filtrat mit H_2S keine Reaction erhalten, auch nicht, als dasselbe auf dem Wasserbade auf $^1/_7$ seines Volumens eingeengt worden war.

Durch diese Versuche ist bewiesen, dass Hg sich in dem lufthaltigen Electrolyten nach Maassgabe seines Luftgehalts löst[1]), und dass an der Luftelectrode speciell des Hg—$MgSO_4$-Luftelements vielmal mehr Hg, als an der Vacuumelectrode in Lösung sich befindet; auch von letzterer wird etwas Hg in Lösung gegangen sein, weil die Flüssigkeit an ihr nicht ganz von Sauerstoff frei ist. Die Concentration der Hg-Lösung an einer Electrode wird dabei von der gelösten Menge und der Diffusibilität der gebildeten Hg-Lösung abhängig sein.

§ 13. Weiter wurden 0,050 g $HgSO_4$ in $^1/_2$ l der benutzten $MgSO_4$-Lösung gebracht (0,05 g-aeq. im Liter), ein Apparat I wurde mit der entstandenen, durch Filtration von dem gebildeten Turbith befreiten schwachen Hg-Lösung, ein Apparat II mit der reinen $MgSO_4$-Lösung gefüllt, die Flüssigkeiten wurden nicht von Luft befreit. Die Electroden von I erwiesen sich gegen die von II kathodisch, die electromotorische Kraft zwischen beiden betrug bald nach dem Ansetzen 71, nach 3—24 Stunden 54. Erwähnt mag werden, dass die Electroden von I, auch wenn dieser Apparat evacuirt war, sich gegen die von II kathodisch erwiesen, dass aber die electromotorische Kraft dann nur 19 betrug.

---

1) Es ist für den vorliegenden Zweck nicht nöthig, auf den chemischen Process näher einzugehen, welcher sich an der Grenze zwischen Metall und Electrolyt bei Gegenwart von Luft abspielt und von Schönbein (Pogg. Ann. **112.** 287 u. 445. 1861 und Traube (Ber. chem. Ges. **15.** p. 1. 1882; **18.** 1877. 1885) genauer untersucht ist.

§ 14. Die Theorie der Concentrationsströme verdankt man Hrn. v. Helmholtz.[1]) Der hier vorliegende Fall ist zwar ein etwas anderer, als der von Hrn. v. Helmholtz behandelte, da ausser dem an beiden Electroden in verschiedener Concentration vorhandenen Electrolyten noch ein anderer, an beiden Electroden in gleicher Concentration vorhandener, nämlich das ursprüngliche Salz des Luftelements, gegenwärtig ist. Allein die Theorie lässt sich auf diesen Fall anwenden, wenn man die Quecksilberlösung so verdünnt annimmt, dass kein merklicher Theil des Stroms durch sie hindurchgeht, und berücksichtigt, dass das Kation des im Luftelement ursprünglich vorhandenen Salzes das Metall der Electrode aus der Lösung ausfällt. Das Element ist dann umkehrbar, und ich finde seine electromotorische Kraft, wenn die Hg-Lösung hinreichend verdünnt ist:

$$V = 0{,}0538 \cdot \frac{\vartheta}{\vartheta_0} \cdot \frac{1}{w} \cdot \log_{br} \frac{m_1}{m_2} \text{ Volts,}^{2})$$

wo ϑ die absolute Temperatur, ϑ_0 die des Gefrierpunktes, w die Werthigkeit des in Betracht kommenden Säureradicals bedeutet; die Concentration des aus den Electroden gebildeten Salzes entspricht an der Kathode und Anode bezüglich m_1 und m_2 mit derselben Wassermasse verbundenen Grammmolecülen. Ist $\vartheta = \vartheta_0$, $w = 2$, so wird für:

$$m_1 / m_2 = 10, \quad 100, \quad 1000,$$
$$v = 27, \quad 54, \quad 81 \text{ Millivolts.}$$

Bei Ableitung der vorstehenden Formel wurde angenommen, dass eine Dissociation der Hg-Salzmolecüle nicht statt hat. Ist, wie dies nach den neueren Untersuchungen, besonders von Arrhenius, wirklich zutrifft, theilweise Dissociation vorhanden, so wird die electromotorische Kraft V

1) H. v. Helmholtz, Berl. Monatsber. 26. Nov. 1877; Wied. Ann. 3. p. 201. 1878. S. auch Berl. Ber. 1882. p. 425.

2) Dies ergibt sich am leichtesten durch Benutzung des Planck'schen Ausdrucks für die Energie und Entropie verdünnter Lösungen (Wied. Ann. 32. p. 462. 1887). Mit der Uebertragung von Salz von der Kathode zur Anode ist nach diesem Ausdruck keine Aenderung der Energie, sondern nur eine Vermehrung der Entropie S verbunden, und man hat nach W. Gibbs $V = \vartheta . dS/de$, wo ϑ die absolute Temperatur, e die durch das Element gegangene Electricitätsmenge bedeutet.

grösser; ist im Grenzfall die Dissociation vollständig und zerfällt dabei ein Hg-Salzmolecül in *k* Ionen, so ist der obige Werth von *V* mit *k* zu multipliciren.

Schliesst man das Luftelement, so werden durch den Strom die Concentrationen an den Electroden ausgeglichen. Die Electricitätsmenge, welche dabei das Element im denkbar günstigsten Fall, d. h. bei Ausschluss schädlicher Diffusion liefern kann, oder die Capacität des Luftelements ist mit der Differenz der an beiden Electroden gelösten Metallmengen proportional, also sehr klein, wenn nur sehr wenig Metall in Lösung gegangen ist; dabei kann die mit log m_1/m_2 proportionale electromotorische Kraft des offenen Elements einen sehr beträchtlichen Werth annehmen.

§ 15. Nach der gegebenen Theorie erklären sich nun die in § 8—10 zusammengestellten Gesetzmässigkeiten in einfacher Weise.

Ist erstens der ursprüngliche Electrolyt des Luftelements ein Salz der Electroden, steht also z. B. Zink in Zinksulfat, so wird durch die immerhin geringfügige Auflösung der Luftelectrode die Concentration des Zinksulfats an ihr nur um einen sehr geringen Bruchtheil des ursprünglich schon vorhandenen Werthes vermehrt werden, m_1/m_2 von 1, die electromotorische Kraft von 0 nur wenig verschieden sein; je grösser dabei die Concentration der Zinksulfatlösung ist, mit welcher das Luftelement ursprünglich beschickt war, desto mehr wird die electromotorische Kraft desselben sich der Null nähern.

§ 16. Besteht weiter das Luftelement aus Hg in einem Chlorid, z. B. KCl oder HCl, so kann an den Electroden Hg höchstens spurenweise in Lösung bestehen, da etwa gebildetes Sublimat in Berührung mit metallischem Hg zu unlöslichem Calomel wird. In der That ergab der Schüttelversuch des § 12, mit HCl-Lösung, welche 0,05 g-aeq. im Liter enthielt, bei Gegenwart von Luft angestellt, nach 60stündigem Schütteln reichliche Calomelbildung, aber in der abfiltrirten Lösung konnte Hg durch H_2S nicht nachgewiesen werden. Um die kleine, an den entsprechenden Luftelementen beobachtete electromotorische Kraft von einigen Millivolts zu er-

klären, nehme ich an, dass doch eine Spur Hg in Lösung geht.

Im übrigen kann die gegebene Theorie für diesen Fall durch weitere Versuche geprüft werden. Zunächst wurde eine Lösung von KCl bereitet, welche 0,5 g-aeq. KCl im Liter enthielt, und in $^1/_2$ l dieser Flüssigkeit 0,015 g Sublimat gelöst. Die Flüssigkeit gab, entsprechend dem höheren Hg-Gehalt, mit H_2S eine merklich stärkere Reaction, als die $HgSO_4$haltige Flüssigkeit des § 13. Ein Apparat I wurde mit der sublimathaltigen, ein Apparat II mit reiner KCl-Lösung gefüllt; das Hg in I erwies sich nur sehr schwach kathodisch gegen das Hg in II, die electromotorische Kraft betrug nur 2; dabei wurde in I das gebildete Calomel auf dem Hg sichtbar.

Da weiter ein Chlorid wie $MgCl_2$ mit $HgSO_4$ Sublimat bildet, welches in Berührung mit metallischem Hg zu unlöslichem Calomel wird, so war zu erwarten, dass die grosse electromotorische Kraft 158 des aus Hg und $MgSO_4$ gebildeten Luftelements (§ 10) durch Zusatz von $MgCl_2$ auf einen sehr kleinen Werth reducirt werde.

In der That ergab ein Luftelement aus Hg in einer Lösung von $MgSO_4 + MgCl_2$, welche je 0,05 g-aeq. dieser Salze im Liter enthielt, die electromotorische Kraft 4.

§ 17. Endlich wird der in § 6—7 beschriebene Einfluss der Zeit und der Electrodenoberfläche verständlich. Erstens werden die gelösten Mengen mit der Zeit zunehmen, wobei m_1 / m_2 zu- oder abnehmen kann; zweitens wird an einer reinen Hg-Oberfläche mehr Metall gelöst werden, als an einer fettigen, an einer oxydirten Cu- oder Zinkfläche eine andere Metallmenge, als an einer metallischen.

§ 18. Unter den Sulfaten zeigt nach § 10 H_2SO_4 die kleinste Kraft im Luftelement. Dies fällt zunächst auf, da zu erwarten ist, dass in verdünnter H_2SO_4 mehr Hg in Lösung geht, als in den Lösungen der neutralen Salze dieser Säure. In der That ergab der Schüttelversuch des § 12, mit H_2SO_4-Lösung, welche 0,05 g-aeq. im Liter enthielt, bei Gegenwart von Luft angestellt, dass nach 63stündigem Schütteln diese Flüssigkeit einen ungleich höheren Hg-Gehalt aufwies, als die $MgSO_4$-Lösung unter gleichen Umständen.

Als aber derselbe Versuch mit möglichst luftfrei gemachter H_2SO_4-Lösung unter Luftabschluss angestellt wurde, ergab sich hier ebenfalls ein wenn auch verhältnissmässig schwacher Niederschlag mit H_2S, während im Fall der $MgSO_4$-Lösung nach § 12 keine Spur eines solchen unter diesen Umständen bemerkt werden konnte. Es sind also im Luftelement Hg, verdünnte H_2SO_4 m_1 und m_2 beide verhältnissmässig gross, m_1/m_2 aber ist hier kleiner, als bei den neutralen Sulfaten.

§ 19. Betrachten wir jetzt eine Zersetzungszelle, welche aus Hg als Electroden und H_2SO_4-Lösung mit gleichem Luftgehalt an beiden Electroden besteht. Wirkt auf diese Zelle eine electromotorische Kraft, so wird die Zelle polarisirt; die Polarisation der Kathode schreibt man gewöhnlich einer electromotorischen Wirkung des Wasserstoffgases zu, welches durch den Strom an der Kathode frei gemacht wird.

Nun befindet sich nach dem Vorhergehenden an beiden Electroden etwas Hg in Lösung, das Schema der Zelle ist das in § 11 gegebene, wenn für $MgSO_4$ H_2SO_4 und $x = y$ gesetzt wird. Diese Thatsache führt zu der Folgerung, dass jedenfalls ein Theil der Polarisation auf einer anderen Ursache beruht. Wir wollen auch hier wieder die Hg-Lösung so verdünnt annehmen, dass an den Electroden der Strom merklich nur durch H_2SO_4 fliesst, also an der Kathode primär H_2 abscheidet. Dieser H_2 wird nun Hg ausfällen, wodurch die Hg-Lösung an der Kathode verdünnter, mithin die letztere anodischer gemacht wird. An der Anode hingegen wird das frei werdende SO_4 neues $HgSO_4$ bilden, die Hg-Lösung an der Anode dadurch concentrirter, die letztere kathodischer gemacht werden: ein Theil des Polarisationsstromes ist daher jedenfalls ein Concentrationsstrom.

§ 20. Wollte man die ganze Polarisation durch die vom Strom hervorgebrachten Concentrationsänderungen erklären, so könnte man etwa folgende Ueberlegungen anstellen.

Reicht die electromotorische Kraft, welche auf die Zelle wirkt, nicht hin, um dauernde H_2-Entwickelung zu bewirken, so wird Hg an der Kathode ausgefällt werden, bis die von dem Concentrationsverhältniss an den Electroden herrührende

electromotorische Gegenkraft der äusseren electromotorischen Kraft gleich geworden ist.

Der Verdünnungsgrad der Hg-Lösung an der Kathode, für welchen dauernde Wasserstoffentwickelung eintreten muss, liesse sich dann aus dem Satz von der Vermehrung der Entropie nach Planck[1]) folgendermassen berechnen.

Ein heterogenes System sei bestimmt durch die chemische Zusammensetzung der dasselbe bildenden Körper, den im ganzen System gleich angenommenen hydrostatischen Druck p und die überall gleiche, absolute Temperatur ϑ. Dann ist nach Planck[2]) die Richtung eines Processes, der im System von selber eintritt, immer derartig, dass die von der Aenderung der chemischen Zusammensetzung herrührende Vermehrung der Function $\Phi > 0$ ist, wo:

$$\Phi = \Sigma\left(S - \frac{U + pV}{\vartheta}\right).$$

S Entropie, U Energie, V Volumen bedeutet, und das Σ-Zeichen sich auf die verschiedenen, das heterogene System bildenden, homogenen Körper bezieht.

Der durch den Strom primär ausgeschiedene Wasserstoff wird daher nur Hg ausfällen können, wenn mit diesem Vorgang eine Vergrösserung der Function Φ verknüpft ist. Das System, um das es sich handelt, ist nach Planck symbolisch zu bezeichnen durch:

$$n\,H_2 + n_1'\,H_2O,\quad n_2'\,H_2SO_4,\quad n_3'\,HgSO_4,\quad n_4'\,H_2 + n''\,Hg,$$

besteht also aus drei homogenen Körpern, nämlich n Molecülen H_2, n'' Molecülen Hg — wo es auf die Zahlen n, n'' nicht ankommt — und einer Lösung zusammengesetzt aus n_1' Mol. H_2O, n_2' Mol. H_2SO_4 etc.

Nimmt man die Lösung hinreichend verdünnt an, so ist nach Planck[3]):

$$\Phi = n.\varphi + n_1'(\varphi_1' - \log C_1') + n_2'(\varphi_2' - \log C_2') + \cdots + n''.\varphi'',$$

wo die Werthe φ von den Zahlen n unabhängig sind und:

$$C_1' = \frac{n_1'}{n_1' + n_2' + \ldots}, \quad C_2' = \frac{n_2'}{n_1' + n_2' + \ldots} \quad \text{etc.}$$

1) M. Planck, Wied. Ann. **32**. p. 462. 1887.

2) M. Planck, l. c. p. 469.

3) Planck, l. c. p. 469.

Die Reaction, deren Möglichkeit zu untersuchen ist, und welche durch die Gleichung:

$$-H_2 - HgSO_4 + H_2SO_4 + Hg = 0$$

ausgedrückt wird, kann nach dem Entropiesatz nur eintreten, wenn:

$$\nu \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial n} + \nu_1' \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial n_1'} + \cdots > 0,$$

wo $\nu = -1$, $\nu_2' = +1$, $\nu_3' = -1$, $\nu'' = +1$, alle übrigen ν 0 sind; oder mit Benutzung des Werthes Φ, wenn:

$$\log \frac{C_3'}{C_2'} > \varphi - \varphi_2' - \varphi''$$
$$> K,$$

wo K von den n unabhängig ist. Mit abnehmender Concentration der Hg-Lösung nähert sich C_3' der Null, die linke Seite $-\infty$; ist daher die durch die Gleichung:

$$\log \frac{C_3'}{C_2'} = K$$

bestimmte Concentration C_3' erreicht, so wird an Stelle der Hg-Ausfällung fortschreitende Entwickelung gasförmigen Wasserstoffs eintreten.

§ 21. Ich ziehe es indessen vor, bei derjenigen Folgerung stehen zu bleiben, welche aus den Thatsachen mit Sicherheit abgeleitet werden kann, dass nämlich ein Theil des Polarisationsstroms ein Concentrationsstrom ist. Die Grösse dieses Theiles bleibt zunächst unbestimmt, dagegen können einige Polarisationserscheinungen auf die durch den Strom bewirkten Concentrationsänderungen bezogen werden.

Vergleichen wir zunächst die Polarisation des kathodischen Hg's, wenn es in verdünnter H_2SO_4 oder in verdünnter HCl steht. Da im ersten Falle verhältnissmässig viel (§ 18), im zweiten Falle verhältnissmässig wenig Hg (§ 16) in Lösung vorhanden ist, so sollte die Capacität der Polarisation im ersten Falle grösser, als im zweiten sein; d. h. wenn man aus der polarisirten Hg-Kathode und nicht polarisirtem Hg ein Element bildet, so sollte dieses im Falle der H_2SO_4 eine grössere Electricitätsmenge liefern können, als im Falle der HCl. Dies habe ich durch den Versuch bestätigt gefunden. In den Kreis von 10 Bunsen wurden zwei Apparate der

benutzten Art hintereinander geschaltet, sodass der Strom an den Platindrähten bei C ein- und an den Hg-Electroden E_2 austrat; dabei fand sichtbare Wasserstoffentwickelung an den Electroden E_2 statt. Von den beiden Apparaten enthielt der eine verdünnte H_2SO_4, der andere verdünnte HCl (0,05 g-aeq. im Liter).

Nachdem der Strom $^1/_2$ Stunde gewirkt hatte, wurden die Zellen aus dem Kreis der polarisirenden Batterie ausgeschaltet und die electromotorische Kraft zwischen den polarisirten Electroden E_2 und den nicht polarisirten Electroden E_1 bestimmt; dabei wurde 0,1 Mikrof. zuerst zweimal durch die HCl-Zelle, dann zweimal durch die H_2SO_4-Zelle, dann wieder zweimal durch die HCl-Zelle u. s. f. geladen. Es ergab sich:

Für HCl	150 134		118 103		71 55		31 28		16 16	
„ H_2SO_4		557 542		542 542		519 526		494 494		494 487

Während also die electromotorische Kraft der Polarisation für HCl von 150 auf 16, also um 90 Proc. fiel, sank sie für H_2SO_4 von 557 auf 487, also nur um 13 Proc.

§ 22. Mit der Polarisation des kathodischen Quecksilbers wächst nach Hrn. Lippmann[1]) die Capillaritätsconstante für die Trennungsfläche zwischen Hg und dem Electrolyten bis zu einem Maximalwerth an. Zum Theil rührt dies daher, dass durch die Polarisation die Hg-Lösung an der Kathode verdünnter gemacht wird, indem dort nascirender Wasserstoff Quecksilber ausfällt. Der Versuch zeigt nämlich, dass die Capillaritätsconstante zwischen Hg und einer Salzlösung, wenn man zu dieser Hg-Lösung derselben Säure hinzusetzt, vermindert wird. Ich benutzte ein nicht sehr empfindliches Lippmann'sches Capillarelectrometer und beobachtete die Einstellung des Meniscus, je nachdem reine oder schwach Hg-haltige Salzlösung benutzt wurde; stets zeigte sich durch Zusatz von Hg-Lösung die Capillaritätsconstante verringert, die Einstellung des Meniscus änderte sich dabei um ungefähr vier Scalentheile im Mikroskop. Es

1) G. Lippmann, Pogg. Ann. **149.** p. 546. 1873; Ann. de chim. et de phys. (5) **5.** p. 494. 1875.

wurden Lösungen von $MgSO_4$ und KNO_3 benutzt, welche 0,05 g-aeq. im Liter enthielten; zu 100 ccm Lösung wurden bezüglich 1,025 g $HgSO_4$ und 1 g $HgNO_3$ gefügt, im ersten Falle wieder die Lösung von dem gebildeten Turpeth befreit.

Umgekehrt nimmt nach Lippmann[1]) die Capillardepression des Quecksilbers in einem Rohr, welches verdünnte Schwefelsäure enthält, zu durch Beimengung einer Spur von HCl oder NaCl. Der Grund ist nach dem Obigen zum Theil, dass die genannten Substanzen mit der am Meniscus entstandenen $HgSO_4$-Lösung Sublimat bilden, welches in Berührung mit metallischem Hg zu unlöslichem Calomel wird, dass also die Flüssigkeit am Meniscus von gelöstem Hg befreit wird.

§ 23. Dass eine alte Hg-Oberfläche sich gegen eine frische in einer Salzlösung kathodisch verhält, beruht nach dem Obigen zum Theil auf der mit der Zeit zunehmenden Bildung von Hg-Lösung an der alten Oberfläche unter Wirkung des in der Lösung absorbirten atmosphärischen Sauerstoffes.

Zinkamalgam hingegen verhält sich electromotorisch wie Zink, und an einer Oberfläche von Zinkamalgam kann sich nur Zinklösung bilden, da Hg durch Zn ausgefällt wird; eine nennenswerthe electrische Differenz zwischen einer frischen und alten Fläche von Zinkamalgam in Zinksulfat kann also nach § 8 durch den fraglichen Lösungsprocess nicht entstehen. In der That fand Pellat[2]) die electromotorische Kraft zwischen einer ruhenden — alten — und einer tropfenden — frischen — Fläche von Zinkamalgam in Zinksulfat nahe gleich Null, nämlich gleich 2 Millivolts. Wurde aber das Zinkamalgam hier durch Hg ersetzt, so ergab sich die Kraft 520 Millivolts.

§ 24. Aehnlich wie Hg verhalten sich in den Luftelementen Zn und Cu, nur fällt hier die exceptionelle Stellung der Chloride fort, da die Chloride des Zinks und des Kupfers in Wasser löslich sind. So fand ich die electromotorische Kraft der Luftelemente:

---

1) G. Lippmann, Ann. de chim. et de phys. (5) **12.** p. 226. 1879.
2) Pellat, Compt. rend. **108.** p. 667. 1889.

Zn in $MgSO_4$ . . .	57	Cu in $MgCl_2$ . . .	74
„ „ $MgCl_2$ . . .	105	„ „ $ZnSO_4$ . . .	43
Cu „ $MgSO_4$ . . .	88		

Alle Lösungen enthielten 0,05 g-aeq. im Liter, die Elemente wurden 24 Stunden nach dem Ansetzen beobachtet.

Wenn auch diese Zahlen das Verhalten ziemlich frischer Zn- und Cu-Flächen in den Luftelementen einigermassen charakterisiren, so ist ihnen nach dem im § 7 Gesagten eine scharfe Bedeutung doch nicht beizumessen, da, besonders für Cu gleiche Beschaffenheit der Metalloberfläche in den verschiedenen Fällen nicht vorausgesetzt werden darf.

§ 25. Wird die Richtigkeit der § 11 gegebenen Erklärung für Hg durch die § 12—16 gemachten Auseinandersetzungen als bewiesen erachtet, so wird sie auch für Cu und Zn zugegeben werden. Das Volta'sche Element Zn | $MgSO_4$ | Cu ist daher in Wahrheit:

$$Zn \mid MgSO_4 + x\,ZnSO_4 \mid MgSO_4 \mid MgSO_4 + y\,CuSO_4 \mid Cu.$$

Wird das Element geschlossen, so wird an der Kathode Cu aus $CuSO_4$ ausgefällt, an der Anode Zink gelöst, wodurch die Cu-Lösung an der Kathode verdünnter, die Zinklösung an der Anode concentrirter, mithin die Kathode anodischer, die Anode kathodischer wird. Hierauf beruht jedenfalls zum Theil die Polarisation des Volta'schen Elementes. Zu erwähnen ist, dass hiernach, wenn man wieder die Cu- und Zn-Lösung sehr verdünnt gegen die $MgSO_4$-Lösung annimmt, das Element zu den umkehrbaren gehört; gleichwohl lässt sich die electromotorische Kraft aus der Theorie nicht berechnen, da die Concentration der Zn- und Cu-Lösung an den Electroden nicht bekannt ist.

§ 26. Für das Volta'sche Element Zn | Wasser | Cu sind die Luftelemente aus Zn und Cu in Wasser von Interesse. Ich fand die Kraft der Luftelemente aus:

Cu in destillirtem Wasser	81
Zn „ „ „	104
Hg „ „ „	110

Bei diesen Versuchen brauchte 1 Mikrof. etwa 100″ zur merklich vollständigen Ladung.

§ 27. Aus den Resultaten des § 8—9 folgt, dass der Einfluss der atmosphärischen Luft auf das Helmholtz'sche Calomelelement sehr gering ist. In der That fand ich die electromotorische Kraft des Luftelementes:

Hg in $ZnCl_2$ 0,63 g-aeq. im Liter	2,4
Hg mit Calomel in $ZnCl_2$ 0,63 g-aeq. im Liter .	1,2
Zn in $ZnCl_2$ 0,63 g-aeq. im Liter	2,0

Durch die in der $ZnCl_2$-Lösung absorbirte Luft werden also Hg- und Zn-Pol beide um nahezu gleich viel kathodischer; die electromotorische Kraft wird durch die Gegenwart der Luft kaum um 1 Millivolt geändert.

§ 28. Die § 11 gegebene Theorie der Luftelemente beruht im wesentlichen auf der Annahme, dass sich in dem lufthaltigen Electrolyten etwas von dem Metall der Electroden zu einem Metallsalz löst, und zwar um so mehr, je grösser der Luftgehalt des Electrolyten ist. Diese Annahme, welche für den Fall des Quecksilbers experimentell erwiesen wurde, könnte für den Fall edler Metalle, wie Silber und besonders Platin, auf Widerspruch stossen. Gleichwohl ist das Verhalten der Luftelemente aus diesen Metallen jener Annahme nicht ungünstig.

Luftelemente aus Ag und Pt zeigen nämlich zwar eine electromotorische Kraft von demselben Sinne und derselben Grössenordnung wie Luftelemente aus unedlen Metallen, aber eine viel kleinere Capacität. Während so durch ein Luftelement aus Zink bis zu 80 Mikrof. zur Potentialdifferenz des Elementes geladen werden konnten, ohne dass eine Abnahme der electromotorischen Kraft sich zeigte, wurde eine solche Abnahme bei gleicher Electrodenoberfläche für den Fall des Silbers und Platins nach der Ladung von 1 Mikrof. schon merklich, nach der Ladung von 10 Mikrof. bedeutend. Z. B. fand sich die electromotorische Kraft des Luftelementes aus Ag in KNO_3-Lösung (0,05 g-aeq. im Liter):

	Erstes Electrodenpaar	Zweites Electrodenpaar
Nach Ladung von 1 Mikrof.	181	155
„ „ „ 2 „	113	155
„ „ „ 3 „	—	149
„ „ „ 7 „	73	106

Die Electrodenoberfläche war bei diesen Silberelementen nahezu von derselben Grösse, wie bei den Zinkelementen und betrug ungefähr 0,12 qcm.

Ebenso fand sich für Pt in KNO_3-Lösung (0,05 g-aeq. im Liter):

	Erstes Electrodenpaar	Zweites Electrodenpaar
Nach Ladung von 1 Mikrof.	39	18
" " " 2 "	26	13
" " " 3 "	18	9
" " " 8 "	4	2

Die Electrodenoberfläche war hier ungefähr halb so gross, wie im vorigen Falle, betrug nämlich etwa 0,05 qcm.

In gleicher Weise ergab sich für Ag in $MgSO_4$ (0,05 g-aeq. im Liter):

	Erstes Electrodenpaar	Zweites Electrodenpaar
Nach Ladung von 1 Mikrof.	86	63
" " " 2 "	71	57
" " " 3 "	59	—
" " " 8 "	35	32

Die Electrodenoberfläche war hier etwas kleiner, als bei den vorher erwähnten Silberelementen.

Endlich fand sich für Pt in $MgSO_4$ (0,05 g-aeq. im Liter) 0,05 qcm Electrodenoberfläche:

	Erstes Electrodenpaar	Zweites Electrodenpaar
Nach Ladung von 1 Mikrof.	78	56
" " " 2 "	56	39
" " " 3 "	41	29
" " " 8 "	14	10

§ 29. Um nun die äusserst kleinen Electricitätsmengen, welche nach diesen Beobachtungen Luftelemente aus Ag und Pt nur liefern können, zu erklären, braucht man nur sehr wenig Metall in Lösung anzunehmen. Nach den mitgetheilten Beobachtungen bringt nämlich beim Silberelement von 0,12 qcm Oberfläche der Durchgang derjenigen Electricitätsmenge, welche 1 Mikrof. zu 0,1 Volt ladet schon eine merkliche Schwächung der electromotorischen Kraft hervor. Jene Electricitätsmenge scheidet aber $0{,}11/10^6$ mg Silber aus; die 100fache Silbermenge entspräche erst einer Silberschicht von $8{,}7 \cdot 10^{-8}$ mm Dicke.

Trotz der geringen Menge in Lösung befindlichen Metalles ist aber die electromotorische Kraft der fraglichen Luftelemente nicht unbeträchtlich, da jene Kraft von dem

Verhältniss, nicht von dem absoluten Werth der Concentrationen an den Electroden abhängt (§ 14).

§ 30. Schliesslich mag in demselben Zusammenhange erwähnt werden, dass aus dem Satz von der Vermehrung der Entropie jedenfalls die Möglichkeit der Lösung der Metalle Ag, Pt gefolgert werden kann. Aus diesem Satz ergibt sich nämlich, dass wenn ein Körper A mit einer Lösung verschiedener Substanzen in Berührung, und eine chemische Reaction denkbar ist, bei welcher A und Bestandtheile der Lösung sich zu einem neuen, wieder löslichen Körper umsetzen: dann beim völlig stabilen Gleichgewichtszustand diese Reaction an endlichen Substanzmengen erfolgt ist. Dies folgt aus Planck's Werth der Function Φ (§ 20) für verdünnte Lösungen, sofern dieser Werth die Terme von der Form $-n . \log C$ enthält. Beim stabilen Gleichgewicht ist also von allen löslichen Körpern, deren Bildung denkbar ist, eine unter Umständen zwar sehr kleine, aber immerhin endliche Menge in Lösung vorhanden. Natürlich folgt hieraus nur, dass jeder lösliche Körper sich bilden kann, nicht dass er sich bilden muss.

Ich möchte indessen ausdrücklich hervorheben, dass das Wesentliche unserer Erklärung der Luftelemente auch in einem Falle bestehen bliebe, in welchem sich an den Electroden aus dem atmosphärischen Sauerstoff und dem Electrolyten ein neuer electrolytischer Körper bildete, und zwar an den beiden Electroden, entsprechend dem verschiedenen Luftgehalt an ihnen, in verschiedener Menge.

§ 31. Im Folgenden verzeichne ich einige Beobachtungen über Luftelemente aus Ag und Pt in verschiedenen Lösungen. Die angegebenen electromotorischen Kräfte wurden sämmtlich erhalten, indem nach längerer Ruhe 1 Mikrof. zur Potentialdifferenz des Elementes geladen wurde. Sämmtliche Lösungen enthielten 0,05 g-aeq. der gelösten Substanz im Liter. Da verschiedene Electroden aus demselben Metall sich hier im allgemeinen noch verschiedener, als bei den unedlen Metallen verhielten, so wurde nicht das Mittel aus den an verschiedenen Electroden gemachten Beobachtungen genommen, sondern die Kräfte, wie sie die einzelnen Electrodenpaare miteinander lieferten, verzeichnet. Grösstentheils

wurden zwei Apparatenpaare benutzt, also an vier Electrodenpaaren I—IV beobachtet.

Silber.

	Zeit nach dem Ansetzen	Electromot. Kraft I	II	III	IV
Ag in $MgSO_4$	1 Stunde	75	—	—	—
" " "	6 Stunden	166	—	—	—
" " "	72 "	86	63	—	—
" " $MgCl_2$	7 "	24	7	—	—
" " KNO_3	6 "	57	54	155	131
" " "	24 "	88	78	175	133
" " KNO_3+KCl	5 "	2	5	15	42
" " " "	48 "	—	26	17	48

Entsprechend der geringen Löslichkeit des Chlorsilbers ist die electromotorische Kraft des Luftelementes aus Silber in Chloriden klein. Da weiter KCl aus $AgNO_3$ Ag ausfällt, wird die Kraft des aus Ag und KNO_3 gebildeten Luftelementes durch Zusatz von KCl erheblich verkleinert.

Platin.

	Zeit nach dem Ansetzen	Electromot. Kraft I	II	III	IV
Pt in Wasser	24 Stunden	47	—	60	58
" " "	48 "	66	—	—	62
" " $MgCl_2$	12 "	18	—	27	42
" " "	36 "	36	18	26	50
" " $MgSO_4$	6 "	40	—	78	56
" " "	24 "	47	—	98	—
" " KNO_3	6 "	34	—	39	18
" " "	24 "	79	—	45	29
" " KNO_3+KCl	48 "	26	—	43	52
" " " "	72 "	29	—	57	73
" " H_2SO_4	24 "	—	—	20	14
" " "	48 "	—	—	18	15

§ 32. Es wäre mit Rücksicht auf die gegebene Theorie der Luftelemente von grossem Interesse gewesen, Electroden aus reiner Kohle zu untersuchen. Indessen hat Beetz[1]), welcher auf die Reinigung der Kohlen grosse Mühe verwandte, aus seinen Versuchen gefolgert, dass die von ihm benutzte Kohle trotz aller Reinigung noch Metalloxyde eingemischt enthielt. Ich habe daher von der Herstellung reiner Kohle vorläufig Abstand genommen.[2])

1) W. Beetz, Wied. Ann. 5. p. 13. 1878.

2) Faber'sche Stifte sind ihres Eisengehalts wegen völlig unbrauchbar.

§ 33. Betrachten wir jetzt schliesslich den vielfach untersuchten Fall der Polarisation des Platins in verdünnter Schwefelsäure, so stelle ich mir vor, dass vor der Polarisation an beiden Electroden eine geringe Menge Platin sich in Lösung befindet, dass durch den Strom an der Kathode Pt ausgefällt, an der Anode neues Pt in Lösung gebracht wird, und dass ein Theil der Polarisation auf der so entstandenen Concentrationsdifferenz der Platinlösung an den Electroden beruht. Dieser Theil kann erheblich grösser sein, als die electromotorische Kraft des aus Platin und verdünnter Schwefelsäure gebildeten Luftelements (0,01—0,02 Volts), da durch die Wasserstoffentwicklung an der Kathode die Verdünnung der Platinlösung viel weiter getrieben werden kann, als durch die Entfernung der Luft mittelst der Wasserluftpumpe, und das nascirende SO_4 an der Anode viel stärker lösend wirken kann, als der atmosphärische Sauerstoff. — Entsprechend kann die Wirkung des Wasserstoffs am Platin in dem Grove'schen Gaselement zum Theil auf der bekannten Thatsache beruhen, dass der vom Platin occludirte Wasserstoff die reducirenden Eigenschaften des nascirenden Wasserstoffs besitzt[1]) und daher gelöstes Platin ebenso ausfällen wird, wie der durch den electrischen Strom entwickelte.

§ 34. Ich habe mich in diesem Aufsatz bemüht, zu zeigen, dass für die Theorie des Volta'schen Elements und seiner Polarisirbarkeit eine Thatsache, welche man bisher nicht hinreichend beachtet zu haben scheint, von Bedeutung ist; die Thatsache nämlich, dass sich in dem sauerstoffhaltigen Electrolyten etwas von dem Metall der Electroden löst, und zwar um so mehr, je mehr Sauerstoff gegenwärtig ist.

Die metallischen Electroden eines Volta'schen Elements sind daher von einer schwachen Salzlösung ihres eigenen Metalls umhüllt, mit deren Concentration die electromotorische Kraft an einer Electrode sich ändert.

Bewirkt man daher in dem einfachsten Fall einer Zer-

1) Gladstone u. Tribe, Chem. Soc. Journ. Trans. 1878. p. 306, bei A. Wright, Phil. Mag. (5) 11. p. 182. 1878.

setzungszelle aus zwei gleichen metallischen Electroden in einem Electrolyten, dass jene Lösung an der einen Electrode concentrirter als an der anderen ist, so entsteht eine electromotorische Kraft in der Richtung von der verdünnteren Lösung durch den Electrolyten zur concentrirteren. Dies wird erreicht, wenn man, wie beim Luftelement, den Sauerstoffgehalt an einer Electrode durch Auspumpen und Auskochen verringert; es wird in noch höherem Grade erreicht, wenn man einen electrischen Strom durch die Zelle schickt. Ein Theil der galvanischen Polarisation beruht daher jedenfalls auf dieser Ursache, die Grösse dieses Theiles konnte nicht ermittelt, dagegen konnten verschiedene Polarisationserscheinungen auf ihn bezogen werden.

Freiburg i. Bad., den 28. Sept. 1889.

II. *Beiträge zur Theorie des Secundärelementes; von Franz Streintz.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 2.)

(Erste Mittheilung.)

Die grosse Verbreitung, welche die aus Blei gebildeten Secundärelemente in den letzten Jahren sowohl im Laboratorium als in der Technik gefunden, gab einer Reihe von Physikern und Electrotechnikern Veranlassung, sich eingehend mit den Erscheinungen zu befassen, welche bei der Ladung und Entladung derartiger Elemente auftreten. Die einschlägigen Untersuchungen können in zwei Gruppen geschieden werden; die eine Gruppe dient der Feststellung der electrolytischen Vorgänge im Elemente, die andere bezweckt die Ermittelung des Nutzeffectes an den zahlreichen Typen desselben.

So einfach die electrolytischen Vorgänge auf den ersten Blick wohl erscheinen mögen, so sind dieselben nichts weniger als vollständig erkannt anzusehen. Unterscheidet doch S. Thompson[1]) fünf verschiedene Anschauungen, welche einen

1) S. Thompson, vgl. Hoppe, Die Accumulatoren. Berlin, 1888. p. 156.

geringeren oder grösseren Anspruch auf Wahrscheinlichkeit erheben. Die Discrepanz ergibt sich zum Theil aus der wechselnden Rolle, welche dem Bleisulfat zugeschrieben wird; zum Theil jedoch differiren die Anschauungen dadurch, dass jeder einzelnen im Elemente thätigen Platte verschiedene Veränderungen durch die Ionen zugedacht werden. Daraus ergibt sich die Nothwendigkeit, jede der beiden Platten getrennt zu untersuchen. Ein derartiger Versuch wurde vor drei Jahren unternommen[1]) und führte zu dem Ergebnisse, dass *die mit Wasserstoff versehene Platte als Urheberin des Verfalles der electromotorischen Kraft des Elementes* anzusehen ist. Die Erscheinung wurde an kleinen, nach Planté's Angabe formirten Bleiplatten beobachtet. Häberlein[2]) bezweifelt die allgemeine Gültigkeit der Behauptung, „da auch der Fall eintreten könne, dass die positive Electrode so sehr desoxydirt ist, um ihrerseits den Abfall der Klemmenspannung herbeizuführen“, verzichtet aber hierfür einen Beweis zu liefern. Hoppe[3]) entdeckt, dass die Bedingung für eine Entladung des Elementes nach dem von Aulinger und mir angegebenen Schema fehle, nämlich die positive Electrode, was auf einem Missverständnisse der Versuchsanordnung beruht. Damit aber wird auch die weitere Kritik, welche Hr. Hoppe den Versuchen angedeihen lässt, hinfällig. In einer brieflichen Mittheilung, welche ich Hrn. Hoppe verdanke, wird als neues Argument gegen die Versuche angeführt, dass bei hinlänglich grossem Widerstande stattfindende Entladungen sich von den kurzen Entladungen, wie sie ausgeführt wurden, wesentlich unterscheiden können. Die Berechtigung dieses Einwandes steht ausser Zweifel und bot mir die unmittelbare Veranlassung, die Untersuchung über die Thätigkeit jeder einzelnen Platte im Secundärelemente in etwas vergrössertem Maassstabe wieder aufzunehmen.

Die Versuche wurden anfänglich mit Hülfe der electromagnetisch angeregten Stimmgabel angestellt, doch war dafür gesorgt, dass das untersuchte Element sowohl bei der Ladung

---

1) Streintz u. Aulinger, Wied. Ann. **27.** p. 178. 1886.

2) Häberlein, Wied. Ann. **31.** p. 393. 1887.

3) Hoppe, l. c, p. 155.

als bei der Entladung für gewöhnlich dauernd geschlossen blieb. Erst wenn die Potentialdifferenzen zwischen dem amalgamirten Zink und der positiven Platte, bezw. der negativen Platte, P und p bestimmt werden sollten, trat die Stimmgabel in Thätigkeit. Dabei stellte es sich heraus, dass die Potentialdifferenzen innerhalb jener Grenzen, über welche sich die Untersuchung erstreckte, kaum verändert wurden, ob nun diese Messungen bei periodisch unterbrochenem oder bei dauernd geschlossenem Stromkreise ausgeführt worden waren. Dadurch war ich in die Lage versetzt, die viel bequemere, von Fuchs[1]) angegebene Methode in Anwendung zu bringen. Figur 2 gibt ein Schema dieser Anordnung: zur Bestimmung der Potentialdifferenzen P und p, welche je nach Stellung der Wippe W erhalten wurden, diente ein empfindliches Galvanometer G, das mit einem Rheostatenwiderstande von $0{,}5 \,.\, 10^6$ Ohms verbunden war. Ein in diese Leitung geschaltetes Normalelement von Clark, dessen electromotorische Kraft nach Lord Rayleigh[2]):

$$1{,}435 \{1 - 0{,}0_3 77\,(t - 15)\}$$

beträgt, erzeugte eine dauernde Ablenkung von etwa 150 Theilstrichen einer in der Entfernung von 2,5 m vom Spiegel aufgestellten Scala. Eine Umschaltevorrichtung ermöglichte es, die Aichung des Instruments jederzeit vorzunehmen. Die amalgamirte Zinkplatte Z befand sich abweichend von den früheren Versuchen in einem mit verdünnter Schwefelsäure in demselben Mischungsverhältnisse wie im Secundärelemente gefüllten Becher. Mit derselben Flüssigkeit war das Heberrohr H gefüllt. Zur Ladung wurde entweder der Strom einer Dynamomaschine oder von Secundärelementen verwendet. Jenachdem das Element S geladen oder entladen werden sollte, waren die Näpfchen a und d, b und c, oder a und b miteinander verbunden. Die Stromstärke konnte am Galvanometer J, welches gelegentlich durch ein Ampèremeter nach Kohlrausch ersetzt wurde, abgelesen werden. ϱ endlich bezeichnet einen Stöpseletalon im Gesammtwiderstande von 1000 S.-E.

---

1) Fuchs, Pogg. Ann. 156. p. 156. 1875.
2) Lord Rayleigh, Phil. Trans. of the Roy. Soc. 1886. p. 799.

Ich gehe nun daran, die Versuche in derselben Reihenfolge mitzutheilen, in welcher sie ausgeführt wurden.

1. Entladung und Ladung von Elementen nach Farbaky-Schenek.

Die Elemente sind aus der Fabrik Getz & Odendall in Wien bezogen und stehen seit etwa zwei Jahren im hiesigen Laboratorium in Verwendung. Ein Element hat ein Gesammtgewicht von 27 kg, besteht aus 3 positiven und 4 negativen Platten von $26{,}5 \times 146$ qcm Fläche und ist mit verdünnter Schwefelsäure (1:3) gefüllt. Prof. v. Waltenhofen[1]) unterzog diese Accumulatoren der Untersuchung in Bezug auf ihre Güteverhältnisse.

Das Element mit der Fabriknummer 604 wurde mit einem Strome von 15 Ampère, welchen die Dynamomaschine lieferte, geladen und erhielt 120 Ampère-Stunden. Es ergaben sich als Potentialdifferenzen P und p, bei offenem Elemente, fünf Stunden, nachdem die Ladung unterbrochen war:

$$P = 2{,}557\ V, \quad p = 0{,}381\ V, \quad E = P - p = 2{,}176\ V.$$

Nun wurde das Element in einem Stromkreise, dessen Gesammtwiderstand 3,5 Ohms betrug, entladen. Die Potentialdifferenzen betrugen:

		P	p	E
29. Juni 1889. (unmittelbar nach Stromschluss)	5^h nachm.	2,552	0,383	2,169 V
	$5^h\ 10^m$	2,542	0,382	
	5 20	2,539	0,384	
	5 30	2,539	0,384	
	6 30	2,537	0,388	
	7 30	2,537	0,388	
30. Juni.	11^h vorm.	2,522	0,389	2,133 V
	6 nachm.	2,520	0,390	
1. Juli.	9 vorm.	2,499	0,397	2,102 V
	12 nachts	2,496	0,394	
2. „	8 vorm.	2,495	0,397	2,098 V
	7 abends	2,496	0,401	
	Der Strom $7^h\ 5^m$ abends unterbrochen.			
3. Juli.	Derselbe $8^h\ 20^m$ vorm. von neuem geschlossen.			
	$8^h\ 30^m$ vorm.	2,500	0,402	2,098 V
	7 12 abends	2,496	0,401	
	unterbrochen $7^h\ 15^m$ abends.			

1) v. Waltenhofen, Zeitschr. f. Electrot. 4. p. 242. 1886.

			P	*p*	*E*
4. Juli 1889	geschlossen 8^h vorm.				
	8^h 20^m vorm.		2,505	0,408	2,097 *V*
	6 — abends		2,493	0,409	
	unterbrochen 6^h 5^m abends.				
5. „	geschlossen 7 50 vorm.				
	8^h —^{m} vorm.		2,498	0,416	2,082 *V*
	2 16 nachm.		2,492	0,423	
	4 26 „		2,500	1,006	
	„ 36 „		2,504	1,706	
	„ 37 „		—	1,959	
	„ 38 „		2,504	2,063	
	„ 39 „		—	2,120	
	„ 40 „		—	2,157	
	„ 41 „		—	2,186	
	„ 43 „		2,504	2,215	
	„ 45 „		—	2,247	
	„ 55 „		2,518	2,324	0,194 *V*

Die Veränderungen von *P* und *p* bestätigen also auf das neue, dass es nicht die positive, sondern die negative Platte ist, welche den Verfall der electromotorischen Kraft bewirkt. Der bei der Entladung entwickelte Sauerstoff hat das metallische Blei an der Oberfläche zuerst in Oxyd, dann in Superoxyd verwandelt. Eine andere Erklärung für das bedeutende Anwachsen von *p* bis zu 2,3 Volts dürfte kaum gefunden werden. Es ist mithin der Beweis erbracht, dass auch eine bei sehr geringer Stromdichte vorgenommene Entladung zu analogen Ergebnissen führt; die Vergrösserung der Oberfläche der negativen Platte war noch nicht hinreichend, dieselbe vor dem Verfalle zu bewahren. Auf diesen letzteren Punkt werde ich übrigens im Laufe der Untersuchung noch zurückkommen.

Das Element Nr. 642 hatte gleichfalls 120 Ampère-Stunden Ladung erhalten. Nachdem es zwei Tage nach beendeter Ladung sich selbst überlassen worden war, fanden sich bei geöffnetem Stromkreise die Potentialdifferenzen:

	P	*p*	*E*
7. Juli vorm.	2,487	0,396	2,091 *V*

Die Entladung erfolgte nunmehr zuerst bei veränderlicher Stromstärke und ergab:

J	*P*	*p*	*E*
3 Ampère	2,466	0,421	2,045 *V*
4 „	2,460	0,425	2,035
5 „	2,458	0,426	2,032
7 „	2,455	0,431	2,024
17,5 „	2,443	0,455	1,988
Der Strom geöffnet:	2,482	0,408	2,074

Hierauf wurde die Entladung des Elements bei constantem Widerstande fortgesetzt und lieferte das nachstehende Resultat:

		J	P	p	E
7. Juli.	12^h^ 30^m^ nachm. (unmittelbar nach Schluss)	4 Amp.	2,464	0,425	2,039 V
	7^h^ 30^m^ abends	4 „	2,456	0,442	
		(8^h^ abends geöffnet)			
8. Juli.		(10^h^ 30^m^ vorm. geschlossen)			
	10^h^ 40^m^ vorm.	4 Amp.	2,461	0,437	2,024 V
	4 50 nachm.	4 „	2,459	0,459	
		(5^h^ nachm. geöffnet.)			
9. Juli.		(10^h^ 35^m^ vorm. geschlossen)			
	10^h^ 50^m^ vorm	4 Amp.	2,456	0,472	1,984 V
	11 30 „	3,8 „	2,453	0,489	
	11 50 „	3,8 „	2,451	0,501	
	12 — mitt.	3,8 „	2,452	0,510	
	12 10 nachm.	3,8 „	2,448	0,524	
	12 25 „	3,7 „	2,449	0,577	
	12 35 „	3,6 „	2,446	0,605	
	„ 40 „	3,6 „	—	0,643	
	„ 45 „	— „	—	0,720	
	„ 46 „	— „	—	0,765	
	„ 48 „	3,2 „	—	0,836	
	12^h^ 50^m^ nachm.	3,1 „	—	0,941	
	„ 51 „	3,0 „	—	0,981	
	„ 53 „	3,0 „	—	0,989	
	„ 55 „	2,9 „	—	1,021	
	„ 56 „	— „	2,442	1,050	
	„ 57 „	— „	—	1,315	
	1^h^ 1^m^ „	2,1 „	—	1,420	
	„ 4 „	2,0 „	—	1,519	
	„ 7 „	1,5 „	—	1,624	
	„ 9 „	1,0 „	—	1,679	
	„ 12 „	— „	—	1,760	
	„ 15 „	— „	—	1,843	
	„ 18 „	— „	2,456	1,921	0,535 V
	„ 20 „	— „	—	1,979	
	2^h^ 20^m^ „	— „	2,466	2,326	

Es soll hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Werthe von P nicht vollständig unveränderlich sind. Sie nehmen zuerst mit dem Fortschreiten der Entladung ab, um sich bei eingetretener Erschöpfung des Elementes wieder zu erholen.

Zur Bestimmung der Potentialdifferenzen P' und p' während der Ladung wurde das Element von neuem mit der Dynamomaschine bei einer Stromstärke von 15 Amp. verbunden. Es ergaben sich die nachstehenden Werthe:

		J	P'	p'	E'
13. Juli.	3h 45m nachm. (unmittelbar nach Stromschluss)	15 Amp.	2,583	0,380	2,203 V
	4h 20m nachm.	„ „	2,588	0,365	
	5 20 „	„ „	2,644	0,371	
	6 20 „	„ „	2,696	0,398	
	7 — „	„ „	2,690	0,402	2,288 V

Der Strom wurde unterbrochen, nachdem das Element eine Ladung von 50 Ampère-Stunden erhalten hatte. Am nächsten Morgen ($8^h\ 25^m$) wurde die Ladung bei etwas grösserer Intensität fortgesetzt.

		J	P'	p'	E'
14. Juli.	9h vorm.	17 Amp.	2,732	0,402	2,330 V
	10 „	„ „	2,795	0,400	2,395
	11 „	„ „	2,845	0,390	2,455

Das Element hatte eine weitere Ladung von 56 Ampère-Stunden erhalten; am nächsten Tage wurde so lange weiter geladen, bis lebhafte Gasentwickelung an beiden Electroden eingetreten war. Die zu dieser Zeit beobachteten Potentialdifferenzen waren:

		J	P'	p'	E'
15. Juli.	12h mittags.	17 Amp.	2,857	0,392	2,465 V

Die Werthe von P' nehmen bei der Ladung allmählich zu, jene von p' verändern sich nur wenig in den ersten Stunden nach Stromschluss, um später auf ziemlich constantem Niveau zu bleiben. Die negative Platte verhielt sich stets electronegativ gegen Zink, die Wasserstoffpolarisation des Bleies [1]) wurde nicht erreicht; es erfolgte dies auch nicht, als die Stromstärke ungefähr verdoppelt worden war. Bei 30 Ampères kehrte sich nämlich p' nicht um, sondern ergab 0,319 V in demselben Sinne wie vorher.

2. Abhängigkeit der Potentialdifferenzen von der Stromdichte.

Die für praktische Zwecke ausgeführten Secundärelemente gestatten wegen der grossen Oberfläche der Platten nicht, die Stromdichte über eine gewisse Grenze hinaus zu steigern.

1) Streintz u. Aulinger, l. c. p. 180.

Es erschien daher wünschenswerth, die Versuche mit kleinen Electroden fortzusetzen. Ferner hielt ich es von Nutzen, die während der Ladung entwickelten freien Gase messen zu können. Diesen beiden Bedingungen wurde durch folgende Anordnung Rechnung getragen.

Aus je einer positiven und einer negativen Platte eines Elements von Faure-Sellon-Volckmar (El. Power Storage Comp.) wurden Stücke geschnitten, welche aus 3 × 2 Maschen des quadratischen Gitters bestanden und eine Fläche von 2,15 × 1,46 qcm bedeckten. Die positive Electrode hatte eine Dicke von 0,329 cm, ein Gewicht von 6,926 g, die negative Electrode eine Dicke von 0,221 cm, ein Gewicht von 5,329 g. An die Platte wurden steife Kupferdrähte gelöthet, welche gleich wie die metallischen Schnitt- und Löthstellen einen Ueberzug von Schellackfirniss erhielten. Die Electroden waren in einem Hofmann'schen Voltameter, welches gewöhnlich zur Analyse der Salzsäure dient, derartig befestigt, dass sie in jenen Raum der Messröhren zu stehen kamen, welcher in der Verlängerung des verbindenden Querrohrs gelegen war. Damit wurde erreicht, dass die Stromdichte an den verschiedenen Stellen der Electroden keinen Aenderungen unterlag.[1]) Als Electrolyt stand wieder eine Mischung von einem Volumen Schwefelsäure und drei Volumen Wasser in Verwendung. Das Voltameter befand sich in einem Stromkreise, in welchen drei Secundärelemente (Farbaky-Schenek) geschaltet waren. Nach anderthalbstündiger Ladung bei einem Widerstande $\varrho = 150$ S.-E. ergaben sich:

J	P'	p'	E'
0,02540 Amp.	2,572	0,330	2,242.

Nun wurde die Ladung fortgesetzt und dabei ϱ variirt. Nach jeder Aenderung des Widerstandes verstrichen 5 Minuten bis zur Beobachtung bei der veränderten Stromstärke.

1) Ich unterliess es, die Stromdichte ($J.\mathrm{cm}^{-2}$) irgendwo im Laufe der Untersuchung ziffernmässig anzugeben, weil ich die Ansicht vertrete, dass sich jene bei der Unkenntniss, welche man über die Ausdehnung der wirksamen Oberfläche besitzt, gar nicht exact bestimmen lässt. Der neuerlich in die Technik eingeführte Ausdruck „Stromdichte pro Masseneinheit“ ist sinnwidrig.

ϱ	P'	p'	E'
1,000 S-E.	2,488	0,402	2,081 V
700 „	2,489	0,393	2,096
500 „	2,503	0,388	2,115
300 „	2,528	0,366	2,162
200 „	2,551	0,364	2,187
*150 „	2,570	0,330	2,240
100 „	2,602	0,288	2,314
80 „	2,704	0,259	2,445
50 „	2,722	0,181	2,541
40 „	2,764	0,131	2,633
* 150 „	2,574	0,321	2,253
30 „	2,836	0,061	
20 „	2,953	−0,062	
10 „	3,174	−0,327	

Aus der Tabelle geht hervor: Mit wachsender Stromdichte nimmt P' erst allmählich, dann rascher zu; die Werthe von p hingegen sind in ähnlicher Abnahme begriffen, gehen bei einem Widerstande, welcher zwischen 20 und 30 S.-E. gelegen ist, durch Null, um bei noch geringerem Widerstande ihr Zeichen zu wechseln. Es verhält sich somit die Platte, an welcher der Wasserstoff abgeschieden war, zuerst electronegativ, dann neutral und schliesslich electropositiv gegen amalgamirtes Zink. In der wiederholt angeführten Untersuchung wurde nach derselben Methode zwischen metallischem, mit Wasserstoff bedecktem Blei und Zink in Zinksulfat eine Potentialdifferenz −0,26 V. gefunden. Der Widerstand im Stromkreise war damals nicht bestimmt worden. Der Einfluss, welchen derselbe bei der Ladung eines Secundärelements äussert, ist aber ein sehr bedeutender und lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass nur ein Theil der abgeschiedenen Gase chemisch gebunden werden, während der andere Theil in seiner ursprünglichen Form die Platten bedeckt, um sich dann von ihnen loszureissen. Je grösser die Stromdichtigkeit, desto lebhaftere Gasentwickelung tritt auf. Die Bedeckung der Electroden mit Gasen verursacht ein Steigen von P', ein Sinken von p', da sich an denselben die freie Gaspolarisation bemerkbar macht. Dass die Gasentwickelung bei vergrösserter Intensität eine viel kräftigere ist, als dies durch die Vergrösserung dieser allein erklärt würde, zeigten Versuchsreihen, während welchen ϱ ungeändert blieb. So betrugen in einem Voltameter, welches nach vollständiger Entladung

durch drei Secundärelemente bei $\varrho = 30$ von neuem geladen wurde, die entwickelten Gasmengen nach 3^h:

20,8 ccm an der Anode,
44,8 „ „ „ Kathode,

während sie sich in einem gleicher Behandlung unterworfenem Voltameter bei $\varrho = 50$ nach 5^h auf:

11,0 ccm an der Anode,
33,0 „ „ „ Kathode beliefen.

Da der Widerstand des Voltameters sehr gering war, so kann annähernd angenommen werden, dass das Voltameter in beiden Fällen dieselbe Electricitätsmenge erhalten hatte. Davon war im ersten Falle ein viel grösserer Antheil zur freien Gasentwickelung verbraucht worden, als im zweiten Falle. Weil aber die aufsteigenden Gase keinen Beitrag für die Ladung des Elementes liefern können, so ergibt sich, dass die Dissipation der Energie bei geringerem Widerstande eine bedeutendere ist, wie bei grösserem.

Aus den angeführten Zahlen ist ferner ersichtlich, dass sich das Verhältniss der beiden Ionen zu einander ändert. Ich muss vorläufig darauf verzichten, auf diese Erscheinung näher einzugehen, da dieselbe ziemlich verwickelter Natur zu sein scheint, und ihre Verfolgung auch äusserst zeitraubend ist.

Ich kehre zur Discussion der Werthe P' und p' zurück. Man wird finden, dass die Grösse E' für das Intervall von $\varrho = 30$ bis $\varrho = 10$ in der Tabelle nicht berechnet ist. Es geschah dies nicht ohne Absicht. Innerhalb dieses Intervalles gelang es nämlich nicht mehr, gut übereinstimmende Werthe zu erhalten, wenn an Stelle der Fuchs'schen Methode die Stimmgabel in Function trat. Es ist bei der Eigenthümlichkeit dieser Methode eben denkbar, dass die Werthe von P' und p' in diesem Intervall eine wenn auch geringe Beeinflussung durch das Potentialgefälle zwischen den Electroden und den dieselben umspülenden Flüssigkeitsschichten erleiden. Ich bemerke ferner, dass die Ladung des Voltameters nach Beendigung der Beobachtungen bei veränderlichem Widerstande mit dem ursprünglichen Widerstande ($\varrho = 150$) fortgesetzt wurde. P' nahm dabei stetig

zu, während p' kaum einer weiteren Aenderung unterlag. So verhielten sich nach $3^1/_2$ stündiger fortgesetzter Ladung:

ϱ	P'	p'	E'
150 S.-E.	2,753	0,323	2,430

und nach einer weiteren Stunde:

150 S.-E.	2,755	0,323	2,432

Um die Abhängigkeit der Potentialdifferenzen P und p von der Stromstärke bei der Entladung nachzuweisen, wurde das vorher langsam entladene Voltameter mit drei Secundärelementen bei $\varrho = 300$ S.-E. durch 16 Stunden geladen. Die Beobachtungen während der Entladung erfolgten erst, nachdem das Voltameter über eine Stunde bei demselben Widerstande in sich geschlossen war. Diese Einrichtung musste getroffen werden, damit keine Störung durch eine etwa vorhandene Sauerstoffpolarisation verursacht werde.[1]) In der nachstehenden Tabelle sind die Werthe von p und P für verschiedene Stromstärken, gegeben durch die Widerstände ϱ, verzeichnet. Wie vorher, wurde auch hier von Zeit zu Zeit auf die ursprüngliche Stromstärke zurückgegangen, und das Intervall von 5 Minuten von der Einschaltung des neuen Widerstandes bis zur Beobachtung bei demselben eingehalten.

ϱ	J	P	p	E
∞	—	2,529	0,440	2,089
*300	0,00703	2,495	0,488	2,007
1,000	—	2,528	0,459	2,069
700	—	2,523	0,462	2,061
500	—	2,515	0,472	2,043
*300	—	2,500	0,486	2,014
200	—	2,494	0,493	2,001
150	—	2,472	0,507	1,965
100	—	2,459	0,530	1,929
80	—	2,438	0,542	1,896
50	—	2,402	0,578	1,824
*300	—	2,497	0,482	2,015
40	—	2,399	0,610	1,789
30	—	2,391	0,613	1,778
20	—	2,347	0,651	1,696
10	—	2,171	0,847	1,324

Bei der Entladung tritt also die entgegengesetzte Erscheinung auf, wie bei der Ladung. Die Werthe von P nehmen zuerst allmählich, bei grösserer Intensität stärker ab, jene von p nehmen in conformer Weise zu. Die Erklä-

1) Streintz u. Aulinger, l. c. p. 186.

tung für die Abnahme von P ergibt sich aus demselben Princip wie bei der Ladung, nämlich aus dem Verhalten der freien Gase an der Oberfläche der Electrode. Bei der Depolarisation wird an der Anode Wasserstoff entwickelt, welcher zum Theil das Superoxyd reducirt, zum Theil aber gasförmig bleibt. Je grösser die Stromdichte, desto grösser der letztere Antheil. Das Vorhandensein von freiem Wasserstoff aber muss P herabdrücken, und dies natürlich um so stärker, je lebhafter sich die Gasentwickelung gestaltet. Schwieriger ist es, die Erscheinungen an der Kathode zu erklären. Man könnte auch hier dem frei aufsteigenden Sauerstoff eine Stelle anweisen; es ist aber damit nicht möglich, den bei der Entladung aller Zellen stattfindenden Vorgang aufzuhellen, dass sich p bei geringer Stromdichte so lange auf dem constanten Niveau von 0,4 oder 0,5 Volts erhält, bis durch dessen endliches Ansteigen die Erschöpfung des Elements eintritt. Es wurde schon damals die Vermuthung ausgesprochen, dass „der Wasserstoff, nachdem er die gründliche Reinigung der Platte vollzogen, auch den Zweck zu erfüllen scheine, den bei der Depolarisation sich bildenden Sauerstoff von dem Angriff auf das Blei, solange als sein Vorrath reicht, abzuhalten.“ Es fehlte aber an Belegen dafür, dem Blei direct ein Occlusionsvermögen zuzuschreiben. War doch die Untersuchung, welche Gladstone und Tribe[1]) darauf angestellt hatten, von einem negativen Resultat begleitet gewesen. Nach dem Folgenden aber scheint es mir kaum zweifelhaft, dass schwammiges Blei die Fähigkeit, Wasserstoff aufzusaugen, sogar in hervorragendem Grade besitze. Wenn man ein vollständig geladenes Voltameter längere Zeit geöffnet stehen lässt, so sieht man, dass die entwickelte Gasmenge an der Kathode zugenommen, während jene an der Anode unverändert geblieben ist. Ja man ist im Stande, mit freiem Auge den Gasstrom zu beobachten, welcher von der negativen Electrode aufsteigt. Um die Menge des bei offenem Stromkreise an der Kathode aufsteigenden Gases kennen zu lernen, wurde das noch nicht

1) Gladstone u. Tribe, Die chem. Theorie der Secundärbatterien, deutsch von Reichenbach. p. 54. 1884.

gänzlich entladene Voltameter durch drei Elemente bei geringer Stromdichte ($\varrho = 500$) abends geschlossen. Am nächsten Tage, der Strom hatte durch $22^1/_2$ Stunden gedauert, betrugen die abgeschiedenen Gasmengen:

12,0 ccm an der Anode,
27,2 „ „ „ Kathode.

Nun wurde der Strom — 31. Juli 6^h abends — geöffnet. Es ergaben sich zu den folgenden Zeiten nachstehende Zahlen:

31. Juli	7^h	—^{m}	abends	12,0 ccm Anode 27,4 „ Kathode	
1. August	11	—	vorm.	12,2 „ Anode 29,2 „ Kathode	
„ „	4	50	nachm.	12,2 „ Anode 30,0 „ Kathode	
2. „	11	—	vorm.	keine weitere Aenderung an der Anode 38,5 ccm Kathode	
3. „	11	—	„	38,8 „	„
„ „	6	10	nachm.	41,0 „	„
4. „	5	—	„	47,2 „	„
5. „	10	—	vorm.	52,6 „	„
6. „	10	—	„	59,6 „	„
„ „	5	—	nachm.	61,6 „	„

Die von der Electrode im Zeitraume von sechs Tagen nach erfolgtem Oeffnen des Ladungsstromes abgegebene Gasmenge beträgt mithin 34,4 ccm. Das Volumen der negativen Platte war zu 0,7 ccm bestimmt worden. Es wurde somit vom Blei in dieser Zeit das 49fache seines Volumens an Gas abgegeben. Dieses Gas verbrannte vollkommen ruhig; es war offenbar reiner Wasserstoff. Durch eine sogenannte Localaction — wie etwa bei Zink in verdünnter Schwefelsäure — wird die Abscheidung von Wasserstoff, ein Vorgang, der unter Bildung von Bleisulfat erfolgen müsste, nicht zu erklären sein. Der Anlass zu einer kräftigen Localaction, das Bleisuperoxyd, fehlte nach der gründlichen Reinigung, welcher die Electrode durch ihre lange dauernde Polarisirung unterworfen gewesen. Es hätte überdies die Bildung des unlöslichen weissen Bleisulfates dem Auge kaum entgehen können. Die Electrode hatte ihr Ansehen aber nicht verändert. Man wird also zur Annahme schreiten müssen, *dass schwammiges Blei die Eigenschaft mit Palladium theile, Wasserstoff in grösseren Mengen zu occludiren.* Allein nicht nur die Fähigkeit, das Gas aufzusaugen, sondern auch das auf-

gesaugte zum Theile wieder abzugeben, theilen die beiden Metalle. Es muss also, wie seinerzeit von Palladium behauptet wurde[1]), der unmittelbar aus der Verbindung in Atomen scheidende und darum electrisch energischere Wasserstoff von Bleischwamm in grösserer Menge absorbirt werden, als der nicht unmittelbar abgeschiedene.

Nach diesem Excurse kann auf die Discussion der für p bei verschiedenen Stromdichten gefundenen Werthe zurückgegangen werden. Der langsam aus der Electrode fliessende Wasserstoffstrom wird bei der Depolarisation sich mit dem entwickelten Sauerstoff zu Wasser verbinden und damit die Oxydirung des Metalles verhüten. Dies gilt natürlich nur so lange, als der erscheinende Wasserstoff im allgemeinen nicht weniger als das doppelte Volumen des entwickelten Sauerstoffs einnimmt. Bei langsamen Entladungen wird mithin die Potentialdifferenz p gleich jener sein, welche dem metallischen Blei zu Zink zukommt. Werden aber die Entladungen bei grösserer Dichte vorgenommen, dann wird die Electrode durch den überschüssigen Sauerstoff in Oxyd verwandelt und somit ein Steigen von p bewirkt. Die Potentialdifferenz zwischen Bleioxyd und Zink wurde in der öfters angeführten Untersuchung zu 0,75—0,77 Volts gefunden. Es muss demnach p je nach der Stromstärke in den beiläufigen Grenzen 0,4 und 0,8 V. gelegen sein. Dies ist, wie aus der Tabelle ersichtlich, auch der Fall. Die Annahme schliesst jedoch nicht aus, dass ein Theil von Sauerstoff in Gasform aufsteige; dadurch würde zwar p einen noch höheren Werth erhalten, allein eine zu frühzeitige Superoxydirung verhindert werden.

Bei der Bestimmung des Nutzeffects eines Secundärelements wird man der Eigenschaft des schwammigen Bleies, Wasserstoff zu occludiren und denselben wieder allmählich abzugeben, Rechnung tragen müssen. Die Stromdichten bei der Ladung und bei der Entladung, ferner die Zeit, welche zwischen Ladung und Entladung verfliesst, werden ganz besonders berücksichtigt werden müssen. Ich bin vorläufig ausser Stande, auf diese Fragen näher einzugehen; allein soviel ergibt sich zunächst aus den angeführten Versuchen,

1) F. Streintz, Wied. Ann. 17. p. 850. 1882, vergl. auch M. Thoma, Zeitschr. f. phys. Chem. 3. p. 69. 1889.

dass die Potentialdifferenzen P' und p' sich von den Potentialdifferenzen P und p *möglichst wenig voneinander unterscheiden dürfen.* Dieses Ziel erreichen, heisst die freie Gasentwickelung auf das geringste Maass beschränken.[1]) Diese Forderung kann auch dahin ausgesprochen werden, dass das Secundärelement einem reversiblen Processe unterworfen werden muss. Es ist die Aufgabe der Praxis, dieser idealen Bedingung so vollständig als möglich Rechnung zu tragen.

3. Die Rückstandsbildung.

Die Ursache der schon von Planté gekannten Erscheinung, dass ein vollständig entladenes Secundärelement, wenn es durch längere Zeit offen gestanden war, wieder einen Strom zu liefern im Stande ist, lässt sich gleichfalls durch die Methode der getrennten Untersuchung der Platten erkennen. Von den verschiedenen Versuchen, die darauf angestellt wurden, sollen nur jene mitgetheilt werden, welche mit den Farbaky-Schenek-Elementen erhalten wurden.

Das Element 604 besass bei seiner gänzlichen Erschöpfung (vgl. Tabelle p. 348) die Potentialdifferenzen:

P 2,518, p 2,324.

Nun wurde das Element geöffnet. Drei Stunden danach fanden sich bei geöffnetem Kreise:

P 2,519, p 0,704.

Das Element 604 zeigte nach seiner Entladung (vgl. Tabelle p. 349):

P 2,466, p 2,326,

und drei Stunden nach Oeffnen des Stromkreises:

P 2,482, p 0,440.

Im ersten Fall nahm die negative Platte ungefähr die dem Oxyd, im zweiten die dem reinen Blei zugewiesene Stellung in der Spannungsreihe an. Es ist durchaus nicht nöthig, den Elementen so lange Zeit zur Erholung zu gewähren. Schon kurz nach Unterbrechung des Stromkreises fällt p bedeutend. Auch Hr. Häberlein[2]) hat die Rückstandsbildung beobachtet und wurde auf die etwas selt-

1) Vgl. die analogen Resultate, zu welchen Häberlein (l. c. p. 418 ff.) gelangt ist.

2) Häberlein, l. c. p. 405.

same Behauptung geführt, dass bei dem Abfalle der Stromstärke nur die Klemmenspannung, nicht aber die electromotorische Kraft den jähen Abfall zeige. Die electromotorische Kraft des geöffneten Elements ist eben nicht dieselbe wie die des geschlossenen. Ohne die Untersuchung über die Rückstandsbildung als eine abgeschlossene zu bezeichnen, kann ich doch behaupten, dass sich dieselbe durch die Beziehungen zwischen Blei und Wasserstoff erklären lässt. Das Anwachsen von p bei Erschöpfung des Elements bis zu dem hohen Werthe von 2 Volts und darüber hinaus ist der Bildung von Oxyd und Superoxyd zuzuschreiben. Wird der Stromkreis unterbrochen, so dringen die im Inneren der Electrode noch befindlichen Wasserstoffmolecüle an die Oberfläche und wirken reducirend auf sie ein. Die Electrode wird zunächst von Superoxyd befreit, und p muss nothwendigerweise sinken auf den Werth, welcher dem Oxyd entspricht. Je nach dem Vorrath an Wasserstoff wird dann die Reduction ihren Fortgang nehmen und ihr Ende gefunden haben, wenn p auf den ursprünglichen (metallischen) Werth zurückgekehrt ist.

Die beiden angeführten Beispiele zeigen, dass auch die Rückstandsbildung wesentlich von der Dichte des depolarisirenden Stromes beeinflusst wird. Offenbar war nach der vorangegangenen langsamen Entladung des Elements 604 der Wasserstoffvorrath mehr erschöpft, als im rascher entladenen Element 642. Der Gesammtrückstand eines Elements wird also mit der Stromdichte, bei welcher entladen wurde, zunehmen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass unter einer gewissen Grenze der Dichte der Rückstand auf ein Minimum herabsinkt.

Man wird jedoch bei Beobachtung des Rückstandes auch die Zeit, welche zwischen Ladung und Entladung verfliesst, berücksichtigen müssen.

4. Entladungen von Zellen mit drei Platten.

Eine positive und zwei negative Platten (Typus Faure-Sellon-Volckmar), von denen jede aus 5 × 5 Maschen des Gitters bestand und eine Fläche von 12,96 qcm bedeckte, wurden mittelst dreier Secundärelemente derart geladen, dass die negativen Platten nebeneinander geschaltet waren. Der

in die Leitung geschaltete Widerstand betrug 50 S.-E., die Ladung dauerte 17 Stunden. Unmittelbar nach Unterbrechung des primären Stroms zeigte die Superoxydplatte gegen die eine negative Platte, ich will sie mit A bezeichnen, eine Potentialdifferenz von 2,252 V., während sich die beiden negativen Platten A und B vollständig indifferent gegeneinander verhielten. Nun wurde die positive Platte mit A allein durch einen Widerstand von 50 S.-E. verbunden. Nach ungefähr acht Stunden trat die Erschöpfung von A ein. Sodann trat an die Stelle von A die negative Platte B bei einem Widerstande von 30 S.-E. in Verbindung mit der positiven Platte. Man erhielt einen Strom, welcher beiläufig fünf Stunden anhielt. Auch diesmal war es die negative Platte, welche den Dienst versagte. Die Potentialdifferenzen P erfuhren in dieser zweiten Periode gleichfalls keine Veränderung, welche ausserhalb der bekannten Grenzen gelegen gewesen wäre. Hierauf wurde die Platte A neuerdings mit Ladung versehen und der unverändert belassenen positiven Platte gegenüber gestellt (2. August 11ʰ 45ᵐ vorm.) Dabei ergab sich:

ϱ = 50 S.-E.		J	P	p	E	
2. Aug.	11ʰ 50ᵐ vorm.	0,038 Amp.	2,512	0,479	2,033	V
	3 25 nachm.	„ „	2,510	0,493	2,017	
	5 15 „	„ „	2,442	0,480	1,954	
	5 45 „	„ „	2,418	0,490	1,928	
	6 10 „	0,036 „	2,380	0,490	1,890	

Die Entladung wurde fortgesetzt bei

ϱ = 30 S.-E.						
	6ʰ 20ᵐ nachm.	0,055 Amp.	2,300	0,504	1,796	V
	6 47 „	0,051 „	2,123	0,502	1,621	
	7 15 „	0,047 „	2,007	0,496	1,511	
	7ʰ 20ᵐ abends geöffnet.					
3. Aug.	10 50 vorm. geschlossen.					
	unmittelbar:	0,056 Amp.	2,430	0,405	2,025	V
	11ʰ 10ᵐ vorm.	0,042 „	1,826	0,500	1,326	
	11 30 „	„	1,717	0,502	1,215	
	11 50 „	0,032 „	1,711	0,505	1,206	
	12ʰ —ᵐ mittags geöffnet.					
	4 30 nachm. geschlossen:					
	unmittelbar:	0,054 Amp.	2,352	0,512	1,840	V
	5ʰ 40ᵐ nachm.	„ „	1,418	0,515	0,903	
	6 10 „	0,026 „	1,315	0,518	0,797	
	7 — „	„ „	1,149	0,515	0,634	
	7 30 „	0,019 „	1,085	0,516	0,569	

Ich hoffe, durch diesen Versuch die Haltlosigkeit jener Annahme erwiesen zu haben, nach welcher es bei den bekannten Typen des Secundärelements jemals die positive Platte gewesen sei, welche den Verfall desselben herbeiführte.

Die positive Platte besitzt im Vergleiche zur negativen eine Dauerhaftigkeit, welche als eine ausserordentliche zu bezeichnen ist. Auch ist die Charakteristik bei beginnender Erschöpfung der Superoxydplatte eine völlig andere, als bei der gewöhnlichen Entladung. Man kann ohne Uebertreibung sagen, dass P zu gleicher Abnahme ebenso viel Stunden bedarf, als p Minuten zu entsprechender Zunahme. Von einem „Abfall" der electromotorischen Kraft kann daher hier gar nicht gesprochen werden.

Die positive Platte liefert, wie aus den Zahlen, welche „unmittelbar" nach Stromschluss gefunden wurden, ersichtlich wird, einen Rückstand, der wahrscheinlich seine Erklärung in der durch die Unterbrechung des depolarisirenden Stromes erfolgten Sistirung der Wasserstoffentwickelung finden dürfte.

Die nächste Frage, welche sich aufdrängt, ist nun zweifellos die:

In welcher Weise hat man das Verhältniss der Oberflächen beider Platten im Secundärelement zu gestalten, damit die positive Electrode besser ausgenutzt werden kann?

Häberlein[1]) schliesst aus den von Aulinger und mir angestellten Versuchen: „Es würde sich einfach die praktische Folgerung ergeben, dass man die wirksame Oberfläche der negativen Electrode im Vergleich zu der der positiven vergrössert; dies lässt sich aber in der That durch eine zweckmässige Formirung erreichen, ohne dass das Bleigewicht des Accumulators wesentlich erhöht wird."

Den Beweis hierfür erbringt Häberlein nicht; derselbe wird auch nicht so einfach zu erbringen sein, weil einerseits erst festgestellt werden muss, ob die erschöpfte Superoxydplatte nicht zu ihrer Widerherstellung einen unverhältnissmässig grösseren Aufwand von Energie beansprucht, und

1) Häberlein, l. c. p. 415.

weil andererseits die Vergrösserung der negativen Platte auch eine Verminderung der Stromdichte an derselben nach sich zieht, welche nach den obigen Ausführungen sowohl bei der Ladung als bei der Entladung der Zelle von einschneidender Wirkung sein kann.

Phys. Inst. der Univ. Graz, im August 1889.

III. *Ueber das Maximum der galvanischen Polarisation von Platinelectroden in Schwefelsäure; von Carl Fromme.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 3—4.)

Zweite Abhandlung:

Versuche mit platinirten Platinelectroden.

In einer früheren Mittheilung [1]) habe ich Versuche zur Bestimmung des Maximums der galvanischen Polarisation von blanken Platinelectroden in Schwefelsäure verschiedener Concentration beschrieben. Dabei besassen die Electroden eine Fläche entweder von 1 qcm (grosse Electroden), oder von 0,008 qcm (kleine Electroden). War die Kathode klein, so trat stets eine Schwärzung derselben durch Bildung von Platinschwarz ein, war sie dagegen gross, so wurde eine Aenderung in der Farbe ihrer Oberfläche nicht beobachtet.

Die im Folgenden mitzutheilenden Versuche zeigen, welchen Einfluss eine bei Beginn der Versuche schon vorhandene starke Platinirung der Anode oder der Kathode auf den Maximalwerth der galvanischen Polarisation in Schwefelsäure verschiedenen Procentgehaltes ausübt.

Die Electroden besassen bei dieser Untersuchung eine Fläche von 1 qcm (grosse Electroden) oder von 15 qcm (sehr grosse Electroden). Es wurden jedesmal vier Beobachtungsreihen angestellt: 1) mit blanker Anode und blanker Kathode $[A_b + K_b]$, 2) mit platinirter Anode und platinirter Kathode $[A_p + K_p]$, 3) mit blanker Anode und platinirter Kathode $[A_b + K_p]$, und 4) mit platinirter Anode und blanker Kathode $[A_p + K_b]$. Hieraus lassen sich je zwei von-

1) C. Fromme, Wied. Ann. 33. p. 80. 1888.

einander unabhängige Werthe für den Einfluss der Platinirung der Anode und der Kathode auf das Polarisationsmaximum ableiten.

Bei den Versuchen mit blanker Kathode wurde besondere Sorgfalt auf die Erkennung einer Färbung der Kathode verwandt und eine solche in der That auch gefunden, zwar nicht nach einer einzelnen Beobachtung, wohl aber, nachdem mehrere Beobachtungen aufeinander gefolgt, also der Strom eine längere Zeit durchgegangen war. Dies stimmt mit dem Resultat von Poggendorff[1], welcher auch an grösseren Kathodenflächen Platinschwarz fand, überein. Der meist ausserordentlich zarte und schwer erkennbare Anflug der Kathode verschwand in Königswasser sehr schnell, sein Einfluss aber auf die Grösse des Polarisationswerthes ist, wie das Folgende zeigen wird, unter Umständen dennoch ein sehr bedeutender. Einige merkwürdige Divergenzen in den früher publicirten Versuchen erklären sich vollkommen durch die Annahme, dass ein Anflug von Platinschwarz im einen Fall vorhanden gewesen sei, im anderen nicht. Auch Verschiedenheiten in Grösse und Verlauf der Polarisation zwischen den jetzigen und den früheren Versuchen finden ihre Erklärung in einer damals nicht hinreichend blanken Beschaffenheit der Kathode.

Zu den Versuchen dienten die früheren Schwefelsäuremischungen; eine Neubestimmung der specifischen Gewichte ergab ihre Concentration meist etwas geändert, wie in Anbetracht ihres vielfachen Gebrauchs wohl erklärlich. Es wurde ausschliesslich das cylindrische Voltameter benutzt. Von vier gleich grossen Electroden blieben zwei blank, zwei wurden platinirt. Das aus der Electrolyse von verdünnter Platinchloridlösung, welche mit Salzsäure versetzt war, gewonnene Platinschwarz bedeckte die Electroden in dicker Schicht. Von den beiden blanken, wie von den beiden platinirten Electroden diente die eine nur als Anode, die andere nur als Kathode. Vorsicht ist nöthig beim Gebrauch einer platinirten Anode, da dieselbe von dem Process der Platinirung her H enthält, wodurch leicht zu kleine Polarisationswerthe resultiren.

1) Poggendorff, Pogg. Ann. **61.** p. 605. 1844.

In der ersten Mittheilung habe ich die Polarisation in Daniells angegeben; ein Kittler'sches Element, jedoch mit Thondiaphragma, diente als Normalelement. Nach Kittler würde die electromotorische Kraft desselben ca. 1,1 Volts sein. Dieser Werth ist indessen zu klein, später von mir ausgeführte Aichungen des Galvanometers mit dem Silber- und dem Kupfervoltameter führen auf eine electromotorische Kraft des Elements von 1,22 Volts.

Dass sie in der That grösser als 1,1 Volts angenommen werden muss, geht auch daraus hervor, dass die electromotorische Kraft eines Bunsen'schen Salpetersäureelements nur 1,5mal grösser als die des Daniells gefunden wurde, während man für starke Salpetersäure bestimmt 1,7 erwarten darf.

Bei den folgenden Versuchen wurde das Galvanometer häufig mit dem Silber- oder Kupfervoltameter geaicht, die Widerstände in Ohms umgerechnet und die Polarisationswerthe sodann in Volts gefunden.

Ueber die Methode etc. gelten alle einleitenden Bemerkungen der ersten Abhandlung.

1. Versuche mit Electroden von 1 qcm Grösse.

a) Die Polarisation p des Voltameters. — Die Tabelle I gibt die mit der I. Reihe von Säuren (cf. die 1. Abh.) erhaltenen p in Volts.

Tabelle I. (cf. Taf. IV Fig. 3.)

Säure	Procent-gehalt	Beschaffenheit der Electroden. 1. $A_b + K_b$		2. $A_p + K_p$	3. $A_b + K_p$		4. $A_p + K_b$	5. $A_b + K_b$
II	0,4	2,37	(2,09)	1,62	2,10	2,00	2,36	2,56
III	1,2	2,52	(2,11)	1,79	2,14	2,13	2,04	2,62
IV	2,0	2,99	(2,30)	1,81	2,16	2,11	2,09	2,64
V	2,8	2,99	(2,44)	1,82	2,15	2,13	2,16	3,04
VI	3,4	2,59	2,57	1,82	2,40	(2,11)	2,01	2,64
VII	4,4	2,69	2,63	1,79	2,43	2,37	1,94	2,72
VIII	6,0	2,66	2,64	1,81	2,42	2,35	2,03	2,90
IX	7,4	2,69	2,77	1,81	2,42	2,35	2,11	2,93
X	11,5	3,04	3,08	1,81	2,48	2,41	2,45	3,00
XI	14,5	3,01	3,01	1,83	2,48	2,41	2,42	2,85
XII	19,6	3,02	2,96	1,84	2,42	2,38	2,43	2,96
XIII	23,6	3,02	2,94	1,83	2,45	2,40	2,09	2,85

(Fortsetzung der Tabelle I.)

Säure	Procentgehalt	Beschaffenheit der Electroden.						
		1. $A_b + K_b$		2. $A_p + K_p$	3. $A_b + K_p$		4. $A_p + K_b$	5. $A_b + K_b$
XIV	31,7	3,08	3,01	1,82	2,47	2,45	2,18	2,91
XV	37,1	2,82	2,78	1,89	2,48	2,48	2,11	2,90
XVI	43,7	2,90	2,76	1,93	2,58	2,54	2,08	2,94
XVII	46,8	2,76	2,76	1,94	2,61	2,57	2,06	2,81
XVIII	50,6	2,83	2,82	1,98	2,67	2,63	2,10	2,90
XIX	53,7	2,86	2,90	1,99	2,75	2,69	2,08	2,95
XX	57,0	2,93	2,96	1,99	2,80	2,78	2,09	3,05
XXI	60,5	2,94	2,96	2,01	2,84	2,80	2,09	3,02
XXII	65,4	2,92	2,84	2,04	2,85	2,81	2,10	3,02
Mittel		2,83		1,87	2,45		2,14	2,87

Wir betrachten zunächst jede der vorstehenden Beobachtungsreihen für sich allein.

Die Uebereinstimmung zwischen den beiden Reihen unter 1) *mit blanker Anode und blanker Kathode* ist gut bis auf die Beobachtungen bei II—V, wo die Werthe der zweiten Reihe auffällig kleiner als die der ersten sind. Die Ursache des Unterschiedes wurde darin erkannt, dass die Electroden vor Beginn der ersten Reihe in Königswasser gereinigt waren, nicht aber vor Beginn der zweiten, obwohl sie vorher bei einer grösseren Zahl von Messungen benutzt waren. Dann aber findet man die Kathode mit einem bräunlichen Anflug bedeckt, der nur in Königswasser vollständig zu entfernen ist und aus fein zertheiltem Platin besteht.

Benutzt man eine solche Kathode in geringen Concentrationen, so findet man Polarisationswerthe, welche sich kaum unterscheiden von den bei dicker Platinirung der Kathode resultirenden.

Dies wurde noch durch folgende Versuche bestätigt. Nach Ablauf der zweiten Reihe mit $A_b + K_b$ wurde der Anflug der Kathode wieder nicht entfernt und dann nochmals die Polarisation in den Säuren II—VI und X bestimmt. Es ergab sich:

Säure	II	III	IV	V	VI	X	IV
p	2,07	2,15	2,15	2,18	2,27	3,08	2,91.

Die vier ersten dieser Werthe decken sich mit den entsprechenden bei $A_b + K_p$ gefundenen. Bei VI war die Strom-

stärke noch in der Abnahme begriffen, sodass bei längerem Durchgang des Stromes $p > 2{,}27$ gefunden wäre. Bei X nahm die Stromstärke während sehr langer Zeit ab, und es ergab sich schliesslich ein Werth von p, welcher mit den bei $A_b + K_b$ gefundenen völlig übereinstimmt. Nunmehr erschien aber auch die Farbe der Kathode wieder fast weiss, der Anflug von Platinschwarz war also wahrscheinlich durch die lebhafte Gasentwickelung mechanisch entfernt. Die veränderte Beschaffenheit der Oberfläche zeigte dann auch die nun folgende Beobachtung mit IV, welche das hohe, einer blanken Kathode entsprechende $p = 2{,}91$ lieferte.

Wir erkennen demnach, dass ein schwacher Anflug von Platinschwarz an der Kathode die Polarisation erheblich herabsetzt, sobald die Schwefelsäure weniger als dreiprocentig ist. Hieraus erklären sich wohl die schwankenden Werthe der Polarisation, welche in den früher veröffentlichten Versuchen bei kleinen Concentrationen auftraten. Bei der graphischen Darstellung, bei Bildung der Mittelwerthe und in den nun folgenden Tabellen bleiben die eingeklammerten Werthe der Tabelle I unberücksichtigt.

Sind also 1) *beide Electroden blank*, so nimmt die Polarisation mit wachsender Concentration zuerst sehr rasch zu und erreicht ein Maximum von etwa 3 Volts bei 2,5 Proc., nimmt aber dann ebenfalls rasch wieder ab bis zu einem Minimum von etwa 2,6 Volts bei 3,5 Proc. Darauf steigt p wieder an und erreicht — nachdem es vielleicht durch ein Maximum und Minimum auch bei 5 und 6 Proc. hindurchgegangen — ein weiteres hohes Maximum von etwas über 3 Volts bei 11,5 Proc. Auf diesem hohen Werthe bleibt p bis zu 32-procentiger Säure; von da an nimmt es rasch bis etwa 2,8 Volts ab, um zwischen 47 und 60 Proc. nochmals zuzunehmen bis auf nahe 3 Volts. Bei weiterem Wachsen der Concentration bis 65 Proc. nimmt p vielleicht wieder ein wenig ab.

Sind 2) *beide Electroden platinirt*, so nimmt mit wachsender Concentration die Polarisation anfänglich zu, bleibt schon von 1,2 Proc. an bis 32 Proc. constant mit einem Mittelwerth $p = 1{,}815$ und nimmt endlich bis 65 Proc. der

Concentration etwa proportional bis auf einen Werth von $p = 2{,}04$ Volts zu.

Für den Fall 3) *einer blanken Anode und einer platinirten Kathode* liegen zwei Beobachtungsreihen vor, welche in ihrem Verlaufe vollkommen übereinstimmen. Nur ergibt die zweite fast durchweg etwas kleinere p.

Die Polarisation nimmt von 0,4 bis 1,2 Proc. ein wenig zu, bleibt von 1,2 bis etwa 3 Proc. constant auf 2,14 Volts, nimmt dann plötzlich um 0,25 Volts zu[1]), um auf dem erreichten höheren Werth von 2,39 Volts bis 7,4 Proc. constant zu bleiben. Nun folgt bis 12,5 Proc. eine Zunahme von 0,06 Volts und bis 19,6 Proc. wieder eine Abnahme etwa im gleichen Betrag. Von da an wächst p stetig, bis 37 Proc. ziemlich langsam, bis 55 Proc. rascher und von da an wieder langsamer bis zu einem Werth von $p = 2{,}83$ Volts.[2])

Ist 4) *die Anode platinirt und die Kathode blank*, so zeigt p nach einer anfänglichen Abnahme eine Zunahme bis zu einem Maximum von 2,16 Volts, welches bei 2,8 Proc. liegt. Es nimmt p dann ab bis zu einem Minimum von 1,9 Volts bei 4 Proc., um wieder zuzunehmen und bei 11,5 Proc. ein Maximum in der Höhe von 2,43 Volts zu erreichen, welches sich bis 20 Proc. erstreckt. Dann fällt p plötzlich bis auf 2,09 Volts ab, erreicht bei 31,7 Proc. nochmals ein Maximum von 2,18 Volts, fällt wieder bis auf 2,11 Volts bei 37 Proc. und bleibt fortan mit dem Mittelwerth $p = 2{,}09$ V. constant.

Tabelle I gibt endlich noch eine dritte Beobachtungsreihe mit $A_b + K_b$. In der Ausführung unterscheidet sich dieselbe von den beiden ersten dadurch, dass die Kathode nicht nur bei Beginn der Reihe, sondern bei jedem Wechsel der Säure eine Zeit lang in Königswasser getaucht und dadurch während der ganzen Versuchsreihe vollkommen blank erhalten wurde. Auch in dieser Reihe nimmt p mit wachsender Concentration

---

1) In der zweiten Beobachtungsreihe tritt diese plötzliche Zunahme erst ein wenig später ein. Bei Bildung der Tab. II ist der Werth $p = 2{,}11$ aber unberücksichtigt geblieben, weil er dem Verlaufe der p in den Reihen 1, 2 und 4 nicht entspricht.

2) Die Werthe dieser Reihe stimmen ziemlich gut überein mit den in der I. Abh. in Tab. II aufgeführten. Hieraus folgt, dass damals die Kathode nicht vollkommen blank gewesen sein muss.

bis zu einem Maximum von etwa 3 V. bei etwa 2,5 Proc. zu, fällt rasch wieder bis zu einem Minimum von 2,6 V. bei 3,4 Proc. und erreicht ein zweites Maximum von 3 V. bei 11,5 Proc. Jetzt folgen bis 53,7 Proc. Schwankungen zwischen 2,81 und 2,96 V., und bei den höchsten Concentrationen wieder ein Ansteigen über 3 V. Das absolute Minimum, welches in den beiden ersten Versuchsreihen bei 46,8 Proc. lag, liegt auch jetzt bei der gleichen Concentration. Uebereinstimmung zwischen dieser und den ersten Reihen ist also in der Hauptsache vorhanden — nur zwischen 11 und 31 Proc. zeigt die neue Reihe Schwankungen, welche früher nicht beobachtet wurden —, während freilich die Einzelwerthe einige male grössere Differenzen aufweisen. Der Mittelwerth 2,87 V. ist um 0,04 V. grösser als das Mittel aus den beiden ersten Reihen.

Wir gelangen somit zu dem Resultat, dass bei fortgesetztem Blankhalten der Kathode der Verlauf von p mit der Concentration kaum ein anderer ist, und nur die Werthe von p im allgemeinen etwas grösser ausfallen, als wenn die Kathode nur beim Beginn der Versuchsreihe in Königswasser gereinigt war.

Aus Tabelle I erhalten wir den Einfluss, welchen die Platinirung einer Electrode auf den Polarisationswerth ausübt, wenn wir den Unterschied der p in 1 und 3, 4 und 2, sowie in 1 und 4, 3 und 2 bilden. Diese vier Differenzreihen, sowie die Mittel aus je zwei zusammengehörigen gibt Tabelle II (auf der folgenden Seite).

Die Tabelle II lehrt, um wieviel die Polarisation eines Voltameters mit blanken Platinelectroden abnimmt, wenn man die Kathode oder die Anode platinirt. Die beiden unabhängig voneinander erhaltenen Werthe, welche den Einfluss der Platinirung einer Electrode angeben, differiren meist wenig voneinander, und in den Fällen, in welchen grosse Differenzen auftreten, ist die Ursache derselben meist sofort erkennbar: Es tritt in der einen Reihe ein Maximum von p schon bei einer etwas kleineren Concentration ein, als in der anderen; oder es fällt p vom Maximum verschieden rasch in den beiden Reihen ab.

Tabelle II.

Säure	Procent-gehalt	1—3. $K_b - K_p$	4—2. $K_b - K_p$	1—4. $A_b - A_p$	3—2. $A_b - A_p$	Mittel $K_b - K_p$	Mittel $A_b - A_p$
II	0,4	0,32	0,74	0,01	0,43	0,53	0,22
III	1,2	39	25	48	34	32	41
IV	2,0	86	28	90	32	67	61
V	2,8	85	34	83	32	60	57
VI	3,4	18	19	57	58	18	57
VII	4,4	26	15	72	61	20	66
VIII	6,0	27	22	62	57	24	59
IX	7,4	35	30	62	57	32	59
X	11,5	62	64	61	63	63	62
XI	14,5	67	59	59	61	63	60
XII	19,6	59	59	56	56	59	56
XIII	23,6	56	26	89	59	41	74
XIV	31,7	58	36	86	64	47	75
XV	37,1	32	22	69	59	27	64
XVI	43,7	27	15	75	63	21	69
XVII	46,8	17	12	70	65	14	67
XVIII	50,6	17	12	72	67	14	69
XIX	53,7	16	09	80	73	12	76
XX	57,0	16	10	86	80	13	83
XXI	60,5	13	12	86	81	12	83
XXII	65,4	05	06	78	79	05	78
	Mittel	0,38	0,27	0,69	0,58	0,33	0,63

Wir entnehmen der Tabelle folgende Resultate:

Platinirung der Kathode setzt die Polarisation in Schwefelsäure geringerer Concentration meist erheblich herab, von etwa 20 Proc. an aber wird der Einfluss der Platinirung der Kathode stetig kleiner und beträgt bei den höchsten Concentrationen nur etwa 0,1 V. Platinirung der Anode dagegen verringert die Polarisation in verdünnter Schwefelsäure weniger als in concentrirterer.

In den meisten Säuren nimmt die Polarisation infolge Platinirung der Anode viel mehr ab, als durch Platinirung der Kathode, wie auch die am Fuss der Tabelle II stehenden Mittelwerthe zeigen, nach denen durchschnittlich $K_b - K_p$ kaum mehr als die Hälfte von $A_b - A_p$ beträgt. Die eben ausgesprochenen Resultate ergeben sich auch bei blosser Betrachtung der nach Tabelle I gezeichneten Curven (Fig. 3). Bei höheren Concentrationen (von 40 Proc. an) läuft die Curve für $A_b + K_p$ zunächst derjenigen für $A_b + K_b$, während weit tiefer als diese die beiden Curven für $A_p + K_p$ und $A_p + K_b$ zusammenlaufen. Bei mehr als 40 Proc. findet

also eine Scheidung der Curven nach der Beschaffenheit der Anode statt, nicht nach der der Kathode. Hohe Polarisationswerthe treten in concentrirten Säuren nur dann auf, wenn die Anode blank ist; die Beschaffenheit der Kathode ist von geringem Einfluss. Die unregelmässigsten unter den vier Curven sind die auf eine blanke Kathode bezüglichen, und zwar finden sich die Schwankungen grösstentheils bei kleinen Concentrationen (bis etwa 35 Proc.) Sobald die Kathode platinirt wird, fallen die Schwankungen fast ganz weg.

Diese Sätze gehen noch deutlicher aus den Beobachtungen mit der zweiten Reihe von Schwefelsäuremischungen hervor. Tabelle III enthält die in diesen gefundenen Polarisationswerthe p in Volts, sowie die vier Differenzreihen und deren Mittel. In den Reihen mit $A_b + K_b$ und $A_p + K_b$ wurde die Kathode bei jedem Wechsel der Säure in Königswasser gereinigt.

Tabelle III. (Cf. Taf. IV Fig. 4.)

Säure	Procentgehalt	Beschaffenheit d. Electrod. 1. A_b+K_b	2. A_p+K_p	3. A_b+K_p	4. A_p+K_b	1—3. K_b-K_p	4—2. K_b-K_p	1—4. A_b-A_p	3—2. A_b-A_p	Mittel K_b-K_p	Mittel A_b-A_p
1	0,3	2,61	1,73	2,02	2,05	0,59	0,32	0,56	0,29	0,45	0,42
2	0,9	3,08	1,79	2,11	2,70	97	91	38	32	94	35
3	1,1	2,56	1,82	2,15	2,06	41	24	50	33	32	41
4	1,9	2,81	1,86	2,18	2,26	63	40	55	32	51	43
5	2,6	2,57	1,83	2,19	2,09	38	26	48	36	32	42
6	3,4	2,62	1,86	2,15	2,19	47	33	43	29	40	36
7	4,7	2,83	1,86	2,15	2,37	68	51	46	29	59	37
8	6,0	2,75	1,89	2,19	2,42	56	53	33	30	54	31
9	6,6	2,61	1,90	2,15	2,27	46	37	34	25	41	29
10	10,6	2,56	1,88	2,26	2,16	30	28	40	38	29	39
11	15,2	2,75	1,88	2,35	2,20	40	32	55	47	36	51
12	17,4	2,56	1,88	2,32	2,13	24	25	43	44	24	43
13	23,5	2,54	1,88	2,40	2,11	14	23	43	52	18	47
14	33,1	2,64	1,92	2,43	2,16	21	24	48	51	22	49
15	40,3	2,62	1,94	2,51	2,15	11	21	47	57	16	52
16	47,0	2,64	1,94	2,59	2,15	05	21	49	65	13	57
17	49,7	2,67	1,94	2,64	2,16	03	22	51	70	12	60
18	53,5	2,77	1,98	2,74	2,13	03	15	64	76	09	70
19	57,5	2,88	1,99	2,80	2,16	08	17	72	81	12	76
20	68,6	2,93	2,00	2,86	2,19	07	19	74	86	13	80
Mittel		2,70	1,89	2,36	2,20	0,34	0,31	0,48	0,47	0,32	0,47

Aus Tabelle III und ihrer graphischen Darstellung folgt: Sind *beide Electroden blank*, so zeigt die Polarisation bei

den kleineren Concentrationen beträchtliche Unterschiede: Es liegen Maxima bei 0,9, 1,9, 4,7 und 15,2 Proc., und es schwankt p in dem Intervall 0 – 20 Proc. zwischen 2,56 und 3,08 V. Erst von 20 Proc. an tritt eine fast continuirliche Zunahme von p mit wachsender Concentration ein, es wächst p von 2,5 bis 2,9 V.[1])

Sind *beide Electroden platinirt*, so ist die Polarisation erheblich kleiner, sie nimmt bis 6 Proc. von 1,73 auf 1,89 V. zu, bleibt dann bis 30 Proc. constant und nimmt endlich bis auf 2 V. bei 64 Proc. zu. Alle Werthe von p zwischen 6 und 64 Proc. liegen in den Grenzen 1,88—2,00 V.

Ist *nur die Kathode platinirt*, *die Anode aber blank*, so bleibt p nach einer anfänglichen kleinen Zunahme von 1,1 bis 6,6 Proc. in den Grenzen 2,15 und 2,19 V. constant und nimmt darauf bis 15 Proc. rasch und von da an langsamer bis auf fast 2,9 V. zu.

Bei *platinirter Anode und blanker Kathode* treten in den verdünnten Säuren wieder starke Schwankungen auf: es liegen Maxima bei 0,9, 1,9, 6,0 und 15,2 Proc., Minima bei 1,1, 2,6, 10,6 und 20 Proc., also an den nämlichen Stellen, wo solche bei $A_b + K_b$ gefunden wurden. Von 20 Proc. an bleibt p zwischen den Grenzen 2,11 und 2,19 V. constant.

$K_b - K_p$ führt bei den kleinen Concentrationen Schwankungen aus, deren Maxima und Minima sich mit denen decken, welche in den Polarisationswerthen für $A_b + K_b$ und $A_p + K_b$ auftraten. In den verdünnten Säuren ist $K_b - K_p$ gross, in den concentrirten klein, es geht also eine Abnahme von $K_b - K_p$ mit zunehmender Concentration neben den Schwankungen der Werthe her.

Die Werthe von $A_b - A_p$ sind in den verdünnten Säuren (bis 8 Proc.) zum grössten Theil kleiner als die von $K_b - K_p$ und nehmen ein wenig ab, von 8 Proc. an aber sind sie grösser, als die von $K_b - K_p$ und nehmen mit zunehmender Concentration zu. In verdünnter Schwefelsäure wird also

1) Die in der I. Abh. Tab. V mitgetheilte Reihe stimmt mit dieser bei den Concentrationen von 6,4—65 Proc. ziemlich gut überein, gibt dagegen bei den kleinen Concentrationen erheblich geringere Werthe. Der Grund hierfür liegt ohne Zweifel in einer früher nicht vollkommen blanken Beschaffenheit der Kathode.

durch Platinirung der Kathode die Polarisation etwas stärker vermindert, als durch Platinirung der Anode, in concentrirterer dagegen erweist sich die Platinirung der Anode von erheblich grösserem Einfluss.

Und die Platinirung der Electroden setzt nicht nur die Polarisation herab, sie beseitigt auch die starke Abhängigkeit der Polarisation von der Concentration der Schwefelsäure, welche bei blanker Beschaffenheit der Electroden besteht. Denn die Maxima und Minima, welche bei $A_b + K_b$ und kleinen Concentrationen (0—20 Proc.) auftreten, finden sich zwar auch bei $A_p + K_b$, werden also durch Platinirung der Anode nicht beseitigt. Sie verschwinden dagegen, sobald man die Kathode platinirt, sodass also ihre Ursache in der blanken Beschaffenheit der Kathode gesucht werden muss.

Andererseits findet sich das starke Ansteigen der Polarisation in höheren Concentrationen (schon von 8 Proc. an sowohl bei blanker, als bei platinirter Kathode; es verschwindet aber ganz oder fast ganz, sobald man die Anode platinirt, sodass der Grund für die hohen Polarisationswerthe in den concentrirten Säuren in der blanken Beschaffenheit der Anode zu suchen ist.

Vergleichen wir nun die aus Tab. III gezogenen Folgerungen mit denen aus den Tabellen I und II, so finden wir in der Hauptsache vollkommene Uebereinstimmung, während sich in den Einzelheiten manche Differenzen zeigen. Da die Concentrationen in den beiden Säurereihen nicht viel verschieden sind, so können wir zunächst die Mittelwerthe in den beiden Reihen miteinander vergleichen. Die der zweiten Säurereihe zeigen gegenüber der I. Reihe Unterschiede von − 0,13 (resp. − 0,17), + 0,02, − 0,09, + 0,06. Derselbe ist also am grössten für beiderseits blanke, und am kleinsten für beiderseits platinirte Electroden. Auf die Grösse der Polarisation platinirter Electroden übt demnach die Bereitung der Säure einen verschwindenden, auf die Polarisation blanker einen nicht unbeträchtlichen Einfluss aus. Diese grössere oder geringere Uebereinstimmung tritt nicht nur in den Mittel-, sondern auch in den Einzelwerthen hervor: Während die Uebereinstimmung zwischen den Reihen mit $A_b + K_b$ fast durchweg gering genannt werden muss, ist sie dagegen zwi-

schen den beiden Reihen mit $A_p + K_p$ überall befriedigend. Die auf gleiche Concentration bezogenen Werthe für $A_b + K_p$ stimmen gut überein von 0 bis 3 Proc. und von 15 bis 65 Proc., wogegen die für $A_p + K_b$ erst von 25 Proc. an nahe gleich werden.

Während in der I. Säurenreihe die Polarisation durch Platinirung der Kathode im Mittel um 0,33 V., der Anode im Mittel um 0,63 V. herabgesetzt wurde, sind die entsprechenden Werthe in der 2. Säurenreihe 0,32 und 0,47 V. Die Verschiedenheit der Werthe 0,63 und 0,47 V. für $A_b - A_p$ wird aber dadurch herbeigeführt, dass die Versuche mit blanker Anode in der zweiten Säurenreihe geringere Polarisationswerthe als in der ersten lieferten, während mit platinirter Anode umgekehrt in der zweiten Säurenreihe grössere Werthe erhalten werden.

b) Das Anwachsen der Polarisation bis zum Maximalwerth. — Die Zunahme der Polarisation mit der Dauer der Stromschliessung lässt sich nach der Abnahme der Stromstärke beurtheilen, wenn man sehr constante Elemente anwendet und im übrigen annehmen darf, dass die durch den Stromdurchgang verursachten Aenderungen des Widerstandes der Schliessung und besonders des Voltameters nur sehr klein sind.

Wir können uns jedoch auf die wohl als richtig zuzugebende Annahme beschränken, dass diese Aenderungen innerhalb eines begrenzten Concentrationsgebietes etwa die gleichen sind, und wollen nun auf Grund dieser Annahme das Anwachsen der Polarisation bis zum Maximum in den einzelnen Concentrationen miteinander vergleichen. Es liess sich die Abnahme der Stromstärke verfolgen von 1 Sec. nach Stromschluss an, weil dann der erste Ausschlag des Galvanometers stattfand. Man beobachtete diesen und weiter die Einstellung vom Aufhören der Schwingungen (nach 4—5 Sec.) an jede Minute. Der erste Ausschlag, vermindert um die schliessliche constante Ablenkung und um diejenige Grösse, um welche erster Ausschlag und erste Einstellung sich bei ausgeschaltetem Voltameter unterscheiden (beiläufig 15 Scalentheile), liefert dann ein Maass für die Zunahme der Polarisation von der ersten Secunde nach Stromschluss an.

So ist die Tab. V berechnet, während Tab. IV die Stromstärkeabnahme erst von 5 Sec. an nach Stromschluss enthält, weil der erste Ausschlag sehr häufig nicht beobachtet war. Aus beiden Tabellen ergeben sich jedoch die nämlichen Folgerungen. (Siehe Tab. IV und V.)

Aus den Tabellen IV und V geht zunächst eine grosse Verschiedenheit in den Werthen der Stromstärkeabnahme bei den vier Combinationen von Electroden hervor: Die Werthe sind am grössten bei beiderseits blanken, am kleinsten bei beiderseits platinirten Electroden, mit anderen Worten: platinirte Electroden befinden sich dem Maximum ihrer Polarisation kurze Zeit nach Stromschluss sehr nahe, während blanke Electroden noch weit davon entfernt sind.

Tabelle IV.

Abnahme [1]) der Stromstärke [2]) in Scalentheilen.
I. Reihe von Säuren.

Säure	Procentgehalt	1. $A_b + K_b$	2. $A_p + K_p$	3. $A_b + K_p$	4. $A_p + K_b$	1—3. $K_b - K_p$	4—2. $K_b - K_p$	3—2. $A_b - A_p$	1—4. $A_b - A_p$
II	0,4	±	−26	− 2	±				
III	1,2	22	2	−19	20	41	18	−21	2
IV	2,0	40	2	− 5	31	45	29	− 7	9
V	2,8	130	4	− 2	41	132	37	− 6	89
VI	3,4	100	5	29	31	71	26	24	69
VII	4,4	57	13	12	27	45	14	− 1	30
VIII	6,0	50	10	17	34	33	24	7	16
IX	7,4	64	6	14	37	50	31	8	27
X	11,5	114	3	11	88	103	85	8	26
XI	14,5	54	6	28	32	26	26	22	22
XII	19,6	56	4	28	21	28	17	24	35
XIII	28,6	58	4	27	30	31	26	23	28
XIV	31,7	73	5	35	51	38	46	30	22
XV	37,1	50	8	43	29	7	21	35	21
XVI	43,7	74	6	59	25	15	19	53	49
XVII	46,8	86	6	66	22	20	16	60	64
XVIII	50,6	99	5	76	29	23	24	71	70
XIX	53,7	100	5	79	17	21	12	74	83
XX	57,0	100	5	74	26	26	21	69	74
XXI	60,5	95	6	66	16	29	10	60	79
XXII	65,4	61	7	41	8	20	1	34	53

1) Eine Zunahme ist durch ein vorgesetztes — bezeichnet, ± bedeutet zuerst Abnahme, dann Zunahme.

2) Die constante Ablenkung beträgt immer etwa 400 Scalentheile.

Tabelle V.

Abnahme der Stromstärke in Scalentheilen.[1])

2. Reihe von Säuren.

Säure	Procentgehalt	1. $A_b + K_b$	2. $A_p + K_p$	3. $A_b + K_p$	4. $A_p + K_b$	1—3. $K_b - K_p$	4—2. $K_b - K_p$	3—2. $A_b - A_p$	1—4. $A_b - A_p$
1	0,3	−16	53	—				—	
2	0,9	41	6	—	84	+	78	—	−43
3	1,1	19	5	−11	48	80	43	−16	−29
4	1,9	60	8	0	63	60	55	− 8	− 3
5	2,6	47	9	3	66	44	57	− 6	−19
6	3,4	40	8	5	68	35	60	− 3	−28
7	4,7	68	9	112	77	—	68		− 9
8	6,0	76	80	4	93	72	—		−17
9	6,6	97	19	4	77	93	58	−15	20
10	10,6	91	18	27	68	64	50	9	23
11	15,2	106	20	30	69	76	49	10	37
12	17,4	76	17	26	54	50	37	9	22
13	23,5	80	18	135	58	—	40		22
14	33,1	73	17	33	67	40	50	16	7
15	40,3	84	17	45	58	39	41	28	26
16	47,0	90	16	63	54	27	38	47	36
17	49,7	97	19	77	60	20	41	58	37
18	53,5	103	17	85	59	18	42	68	44
19	57,5	115	80	92	49	23	—		66
20	63,6	102	18	80	52	22	34	62	50

Nur dann ist auch bei platinirten Electroden die Stromstärkeabnahme gross, wenn sie längere Zeit nicht polarisirt waren (Tab. V. Säuren 1, 8, 19).

Aber auch in diesem Falle vergingen nur wenige Minuten bis zur Erreichung des Maximalwerthes der Polarisation, wogegen bei blanken Electroden $^1/_2$—1 Stunde Stromdurchganges nöthig war. Der Grund für diese Verschiedenheit wird in der rascher erfolgenden Sättigung platinirter Electroden mit den electrolytischen Gasen liegen.

Die kleine Abnahme der Stromstärke bei $A_p + K_p$ wird zum grössten Theil dadurch zu erklären sein, dass die platinirten Electroden von den vorhergegangenen Beobachtungen her noch so stark mit Gas beladen waren, dass ihre Polarisation schon mit Beginn der neuen Beobachtung fast

1) Es gelten die gleichen Bemerkungen wie zu Tab. IV. Eine längere Unterbrechung der Beobachtung (von mehreren Stunden oder einem oder mehreren Tagen) ist durch einen untergesetzten Strich — gekennzeichnet.

auf dem Maximum sich befand. Die Richtigkeit dieser Erklärung ergibt sich aus dem Auftreten einer grossen Abnahme der Stromstärke nach längerer Unterbrechung der Beobachtungen. Dann waren eben die Electroden nicht mehr mit Gas gesättigt, das vom Strome neu ausgeschiedene Gas[1]) floss deshalb zuerst rasch nach dem Inneren der Kathode ab, und die Polarisation war daher zunächst klein und die Stromstärke gross.

Man darf daher allein aus der Vergleichung der Stromstärkeabnahmen bei $A_b + K_b$ und bei $A_p + K_p$ nicht den Schluss ziehen, dass grössten Polarisationswerthen (bei $A_b + K_b$) auch grösste Stromstärkeabnahmen, kleinsten Polarisationswerthen (bei $A_p + K_p$) auch kleinste Stromstärkeabnahmen entsprechen, d. h. dass eine kleine Polarisation rasch, eine grosse langsam ihr Maximum erreicht. Wohl aber ergibt sich dieser Schluss aus der Vergleichung der der gleichen Electrodencombination entsprechenden Reihen in Tab. I und IV und in Tab. III und V. Denn mit geringen Ausnahmen liegt bei den Säuren mit einem Maximum der Polarisation auch ein Maximum der Stromstärkeabnahme, d. h. je grösser der erreichbare Werth der Polarisation ist, desto weiter ist sie in den ersten Secunden nach Stromschluss noch von demselben entfernt; oder anders ausgedrückt: die Unterschiede der Polarisationswerthe in den einzelnen Concentrationen bilden sich erst bei längerem Durchgang des Stromes aus.

Dieser Zusammenhang zwischen dem Maximum der Polarisation und der Grösse der Stromstärkeabnahme geht auch aus der Betrachtung der Differenzwerthe in den Tabellen IV und V hervor: Sowie durch Platinirung der Kathode die Polarisation hauptsächlich in den verdünnten Säuren, durch Platinirung der Anode häuptsächlich in den concentrirteren herabgesetzt wird, so wird auch die Stromstärkeabnahme in den verdünnteren Säuren vorzugsweise kleiner nach Platinirung der Kathode, in den concentrirteren nach Platinirung der Anode.

1) Es handelt sich, wie aus den Beobachtungen mit $A_p + K_b$ (Säuren 5, 11, 18) und $A_b + K_p$ (Säuren 7, 13) hervorgeht, fast ausschliesslich um den H an der Kathode. Derselbe wird anfangs vollständig occludirt, während zugleich die Stromstärke rapid abnimmt. Das schliessliche Erscheinen von freiem H bringt aber keine nennenswerthe Abnahme der Stromstärke, d. h. Zunahme der Polarisation mehr hervor.

c) **Die Abhängigkeit der Polarisation von der Stärke des polarisirenden Stromes.** — Da jedesmal bei acht verschiedenen Stromstärken, sowohl mit eingeschaltetem, als mit ausgeschaltetem Voltameter beobachtet wurde, so liess sich aus den vier hieraus abgeleiteten Werthen von $E-p$ und von E (cf. die 1. Abh.) ein Urtheil über die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromstärke gewinnen. Es wurde, wenn — was immer der Fall war — E sich als merklich constant in seinen vier Werthen erwies, der Unterschied derjenigen beiden Werthe von p genommen, welche aus der Combination der Beobachtungen 1 und 5 und 4 und 8 resultirten.[1]) Diese Differenz, ausgedrückt in Procenten des aus den vier Combinationen sich ergebenden Mittelwerthes, ist in den folgenden beiden Tabellen enthalten.

Tabelle VI.

Abnahme von p (in Proc.) mit abnehmender Stromstärke.

I. Reihe von Säuren.

Säure	Proc.-Gehalt	1. A_b+K_b		2. A_p+K_p	3. A_b+K_p		4. A_p+K_b	5. A_b+K_b
II	0,4	0	0	−1,0	0	−1,0	0	0
III	1,2	0	0,7	0.2	0	0	0,7	0
IV	2,0	0	1,0	−0,9	0	0	0,8	0
V	2,8	0	1,0	−0,4	0	1,0	1,1	3
VI	3,4	1,1	0,4	−0,4	0	1,5	0,7	0
VII	4,4	0,5	0,4	0	1,0	0	0,9	0
VIII	6,0	1,0	1,0	0,3	0,9	0,5	0,3	0,6
IX	7,4	2,0	1,1	1,0	0	0,5	0,6	1,2
X	11,5	1,8	1,4	0,4	0	0	0,7	0
XI	14,5	−1,1	1,0	0	0,8	0,4	0	0,8
XII	19,6	1,6	0,9	0	0	0	0,4	0,5
XIII	23,6	1,0	1,1	0	0	0	0	0,6
XIV	31,7	1,1	0,8	0	0	0	0,9	0,4
XV	37,1	0,4	1,2	0,7	0	0,8	0	1,1
XVI	43,7	1,6	1,2	0	0,5	0,8	0,8	1,0
XVII	46,8	1,3	1,6	0	1,8	1,2	0,5	1,3
XVIII	50,6	1,5	1,4	1,6	2,0	1,5	0	1,9
XIX	53.7	1,6	1,4	0,7	0,7	1,5	0,4	1,5
XX	57,0	1,2	1,5	1,5	1,0	1,1	0,8	2,0
XXI	60,5	0,9	1,2	1,0	1,2	1,1	0	2,0
XXII	65,4	0,5	1,9	0,8	1,5	0	0	1,4
Mittel		1,0	1,0	0,3	0,5		0,5	0,8

1) Die Stromstärken bei den Beobachtungen 1 und 8 standen durchschnittlich im Verhältniss 10 : 7, die mittlere Stromstärke der Beobachtungen 1 und 5 hatte zu dem Mittel von 4 und 8 durchschnittlich das Verhältniss 9 : 8. Im Mittel war die Stromstärke 0,25 Ampère.

Tabelle VII.

Annahme von p (in Proc.) mit abnehmender Stromstärke.
II. Reihe von Säuren.

Säure	Procent-gehalt	1. $A_b + K_b$	2. $A_p + K_p$	3. $A_b + K_p$	4. $A_p + K_b$
1	0,3	0	0	−0,7	−1,5
2	0,9	0,7	0	0	1,6
3	1,1	0,5	0	0	0
4	1,9	0,7	0	0	0,4
5	2,6	0,5	0	0	0,6
6	3,4	3,2	0	0	1,1
7	4,7	1,7	0,6	0	0
8	6,0	0,9	0	0	0,8
9	6,6	0	0	0	0
10	10,6	0	0	0	0,7
11	15,2	0	0	0	0
12	17,4	0,9	0	0	0
13	23,5	1,2	0	0	0,6
14	33,1	0,5	0,5	0	0
15	40,3	1,7	0,6	0	0,5
16	47,0	1,7	1,0	0	0
17	49,7	1,1	0,4	0	0
18	53,5	2,4	0	1,4	0
19	57,5	0,9	0,5	0,5	0
20	63,6	1,2	0,3	1,5	0
	Mittel	0,9	0,2	0,1	0,2

Kein Zeichen vor der Zahl bedeutet, dass p mit abnehmender Stromstärke abnimmt, das − Zeichen, dass es zunimmt, 0 bedeutet Constanz von p.

Aus Tab. VI geht hervor, dass, wenn beide Electroden blank sind, mit Ausnahme der verdünntesten Säuren immer eine merkliche Abnahme von p mit abnehmender Stromstärke stattfindet. Platinirt man nur die Kathode, so wird die Abnahme von p in den niederen Concentrationen kleiner, während sie in den höchsten ungeändert bleibt. Bei Platinirung allein der Anode bleibt umgekehrt die Abnahme von p in den niederen Concentrationen gross und wird in den höheren klein. Hiernach müsste nach Platinirung beider Electroden die Abnahme von p mit abnehmender Stromstärke in allen Säuren klein sein. Das ist mit Ausnahme der höchsten Concentrationen in der That der Fall; bei vier sehr verdünnten Säuren zeigt sich statt der vorherigen Abnahme von p jetzt eine Zunahme.

Die gleichen Schlüsse lassen sich auch aus Tab. VII

ziehen, doch ist hier die Abnahme der Polarisation mit der Stromstärke im allgemeinen kleiner.

Die Polarisation nimmt also gewöhnlich mit abnehmender Stromstärke ab, am meisten und ziemlich in allen Concentrationen bei blanken Electroden. Die Abnahme wird geringer sowohl nach Platinirung der Kathode als nach Platinirung der Anode, im ersteren Fall besonders bei kleinen, im letzteren vorzugsweise bei grossen Concentrationen.

Wir gelangen also auch hier zu dem in den vorhergehenden Abschnitten schon ausgesprochenen Gesetz, dass sich der Einfluss einer Platinirung der Kathode mehr in kleinen, einer Platinirung der Anode besonders in grossen Concentrationen äussert.

d) Der Widerstand des Voltameters. — Bei der Beurtheilung der folgenden Widerstandswerthe ist zu berücksichtigen, dass die Temperatur des Voltameters und der Abstand der Electroden zwar nach Möglichkeit constant gehalten wurden, aber — weil es mir in allererster Linie nur auf die Untersuchung der Polarisation ankam — nicht so genau, wie es zur präcisen Bestimmung des Widerstands nöthig gewesen wäre.

Indessen wird man erkennen, dass unter gleichen Verhältnissen wiederholte Beobachtungen dennoch hinreichend miteinander übereinstimmen, um das Ziehen einiger nicht unwichtiger Folgerungen zu rechtfertigen.

Die Tabellen VIII und IX enthalten die Voltameterwiderstände in S.-E., welche zugleich mit den in den Tabellen I und III enthaltenen Polarisationswerthen beobachtet wurden. Die Bezeichnung der einzelnen Beobachtungsreihen ist die gleiche wie dort. Ein constanter Abstand der Electroden wurde nur in jeder Reihe eingehalten, während er von der einen zur anderen Schwankungen unterlag, sodass ein Einzelwerth in einer Reihe mit dem correspondirenden einer anderen absolut nicht vergleichbar ist. Es kommt auch vornehmlich nur auf Bestimmung der Abhängigkeit des Widerstands von der Concentration an. In Tab. IX habe ich eine annähernde Vergleichbarkeit der Werthe in den verschiedenen Reihen miteinander dadurch hergestellt, dass ich den Widerstand in Säure 1) überall = 100 setzte.

Tabelle VIII. Der Widerstand des Voltameters.

I. Reihe von Säuren.

Säure	Procentgehalt	1. $A_b + K_b$		2. $A_p + K_p$	3. $A_b + K_p$		4. $A_p + K_b$	5. $A_b + K_b$
II	0,4	38,93	35,33	29,10	30,71	26,20	34,64	33,13
III	1,2	12,49	11,28	9,22	9,62	8,75	11,16	10,50
IV	2,0	6,96	7,13	5,77	5,87	5,43	7,01	6,51
V	2,8	4,58	4,77	3,60	3,75	3,39	4,50	4,36
VI	3,4	3,52	3,76	2,85	2,93	2,61	3,50	3,36
VII	4,4	2,77	3,11	2,21	2,23	2,04	2,79	2,56
VIII	6,0	2,09	2,38	1,74	1,75	1,65	2,14	2,25
IX	7,4	1,92	2,05	1,57	1,49	1,37	1,86	1,84
X	11,5	1,45	1,64	1,26	1,15	0,98	1,44	2,40
XI	14,5	1,36	1,55	1,06	1,00	0,95	1,21	1,42
XII	19,6	1,07	1,34	0,89	0,87	0,88	1,01	1,47
XIII	23,6	1,01	1,13	0,91	0,84	0,83	1,01	1,30
XIV	31,7	1,03	1,34	1,00	0,86	0,86	1,10	1,34
XV	37,1	1,12	1,15	0,92	1,01	1,03	0,94	1,31
XVI	43,7	1,38	1,49	0,88	1,30	1,15	1,05	1,57
XVII	46,8	1,55	1,64	0,86	1,40	1,27	1,05	1,58
XVIII	50,6	1,56	1,70	0,83	1,44	1,27	1,11	1,59
XIX	53,7	1,61	1,60	0,81	1,31	1,22	1,23	1,62
XX	57,0	1,52	1,52	1,05	1,33	1,18	1,39	1,64
XXI	60,5	1,61	1,60	1,16	1,35	1,25	1,54	1,71
XXII	65,4	1,83	1,77	1,43	1,59	1,41	1,81	1,84

Tabelle IX. Der Widerstand des Voltameters.

II. Reihe von Säuren.

Säure	Procentgehalt	1. $A_b + K_b$	2. $A_p + K_p$	3. $A_b + K_p$	4. $A_p + K_b$
1	0,3	100,00	100,00	100,00	100,00
2	0,9	36,00	38,71	37,22	38,44
3	1,1	32,31	33,93	33,14	33,75
4	1,9	17,22	17,45	17,41	17,04
5	2,6	12,68	13,10	12,98	13,03
6	3,4	10,28	10,35	10,22	10,54
7	4,7	8,78	8,55	8,35	8,63
8	6,0	7,13	6,92	6,88	7,27
9	6,6	7,10[1])	6,63	6,58	6,67
10	10,6	5,98	5,56	5,31	5,88
11	15,2	5,67	5,05	4,85	5,28
12	17,4	5,62	5,03	4,65	5,14
13	23,5	5,36	4,86	4,67	4,87
14	33,1	5,29	4,79	4,69	4,70
15	40,3	5,50	4,84	5,00	4,62
16	47,0	5,74	4,98	5,50	4,78
17	49,7	5,91	4,98	5,72	4,91
18	53,5	6,28	5,20	5,70	5,28
19	57,5	6,23	5,47	5,81	5,49
20	63,6	6,63	6.17	6,23	6,15

1) Von hier an ist höchstwahrscheinlich der Abstand der Electroden etwas grösser gewesen.

Aus den Tabellen VIII und IX folgt, dass bei jeder Combination von Electroden der Widerstand des Voltameters mit zunehmender Concentration der Schwefelsäure zuerst abnimmt, um nach Erreichung eines Minimums im allgemeinen wieder eine Zunahme zu erfahren. Die Lage des Minimums lässt sich wegen der geringen Genauigkeit, mit welcher die meist kleinen Widerstände bestimmt werden konnten, nur annähernd erkennen; das Mittel aus den beiden Concentrationen, zwischen welchen der Widerstand um eine constante Grösse schwankt, hat jedoch folgende Werthe:

I. Reihe von Säuren.

Beschaffenheit der Electroden	$A_b + K_b$		$A_p + K_p$	$A_b + K_p$		$A_p + K_b$	$A_b + K_b$	Mittel
Procentgehalt	25,6	30,6	36,3	25,6	25,6	33,2	30,3	29,6

II. Reihe von Säuren.

Beschaffenheit der Electroden	$A_b + K_b$	$A_p + K_p$	$A_b + K_p$	$A_p + K_b$	Mittel
Procentgehalt	33,1	33,1	25,2	36,7	32,0

Das Minimum des Voltameterwiderstands hat also bei beiden Säurereihen im Mittel die gleiche Lage, wie das Minimum des Leitungswiderstands der Schwefelsäure. Es gilt jedoch als nicht unwahrscheinlich, dass die Beschaffenheit der Electroden insofern einen Einfluss auf die Lage des Minimums ausübt, als es bei blanker Anode auf etwas kleinere, bei platinirter Anode auf etwas grössere Concentrationen fällt.

Besonders unbestimmt ist die Lage des Minimums in der I. Reihe der Säuren bei $A_p + K_p$ und $A_p + K_b$, wo die Widerstandswerthe von 19,6—53,7 Proc., resp. von 19,6 bis 46,8 Proc. annähernd constant ausfallen, um danach continuirlich zu wachsen. Gegenüber diesem, bei platinirter Anode beobachteten Verhalten ist das Minimum bei blanker Anode enger begrenzt, und es nimmt der Widerstand nach demselben sofort stark zu. Plötzlich wird er aber wieder etwa constant und wächst erst bei den höchsten Concentrationen von neuem.

Diese Periode ungefährer Constanz, in welcher mit einer einzigen Ausnahme noch ein Minimum auftritt, hat folgende Lage:

I. Reihe von Säuren.

Beschaffenheit der Electroden	1. $A_b + K_b$		3. $A_b + K_p$		5. $A_b + K_b$
Periode ungefährer Const. b. %	46,8—60,5	46,8—60,5	46,8—90,5	46,8—60,5	43,7—57,0
Minimum in d. Periode bei %	57,0	57,0	53,7	57,0	—

II. Reihe von Säuren.

Beschaffenheit der Electroden	1. $A_b + K_b$	3. $A_b + K_p$
Periode ungefährer Constanz bei %	53,5—57,5	49,7—57,5
Minimum in dieser Periode bei %	57,5	53,5

Die Lage der Periode etwa constanter Widerstandswerthe, sowie des in ihr noch erkennbaren Minimums ist also überall die gleiche.

Wir gelangen demnach zu dem Resultat, dass durch eine blanke Beschaffenheit der Anode bei höheren Concentrationen eine erhebliche Abweichung des Voltameterwiderstands von dem Widerstandsgesetz der Schwefelsäure herbeigeführt wird.

Während so der Voltameterwiderstand nach Ueberschreitung des absoluten Minimums bei blanker Anode bis zu Säure von etwa 57 Proc. grösser als bei platinirter Anode ausfällt, so übt dagegen die Beschaffenheit der Kathode nirgends einen deutlich erkennbaren Einfluss weder auf den Verlauf, noch auf die Grösse des Widerstandes aus.

Der Periode nahe constanter Werthe bei blanker Anode und etwa 47—60procentiger Säure liegt aber ohne Zweifel die gleiche Ursache zu Grunde, wie der plötzlichen Wiederabnahme der Widerstandswerthe, über deren Auftreten bei

einer sehr kleinen blanken Anode und in etwa den gleichen Concentrationen in der ersten Mittheilung schon berichtet worden ist.

II. Versuche mit Electroden von 15 qcm Grösse.

Nachdem die vorhergehend beschriebenen Versuche ergeben hatten, dass die Polarisation blanker Electroden sowohl mit der Concentration der Säure in hohem Grade veränderlich ist, als auch mit der Bereitung der Säure nicht unerheblich variirt, während platinirte Electroden eine von der Concentration sehr wenig abhängige und in beiden Säurereihen merklich gleiche Polarisation zeigen, so lag die Vermuthung nahe, dass auch blanke Electroden die einfacheren Erscheinungen platinirter liefern könnten, wenn man ihnen nur eine Oberfläche gäbe, die der gewiss sehr grossen wirksamen Oberfläche platinirter Electroden näher käme. Es wurden daher blanke Electroden ($A_b + K_b$) von 15 qcm Fläche in beiden Säurereihen untersucht. In der Folge wurden jedoch auch Versuche mit $A_p + K_p$, $A_p + K_b$ und $A_b + K_p$ hieran angeschlossen.

Die Stromstärke, welche bei den Beobachtungen mit den 1 qcm grossen Electroden durchschnittlich 0,25 Amp. betragen hatte, wurde jetzt auf durchschnittlich 0,76 Amp. gesteigert. Die Stromdichtigkeit betrug also trotzdem jetzt nur $^1/_5$ der früheren. Ihr einen höheren Werth zu geben, war um deswillen nicht möglich, weil sonst die Empfindlichkeit des Galvanometers noch mehr, als schon geschehen, hätte vermindert werden müssen, und da p aus den beiden Gleichungen $E - p = c\,.\,\alpha$ und $E = c\,.\,\beta$ zu $p = c\,(\beta - \alpha)$ berechnet wird, bei abnehmender Empfindlichkeit, also zunehmendem c die Differenz $\beta - \alpha$ allzu klein ausgefallen und mit zu grossem Fehler behaftet gewesen wäre.

Der aus den kleineren Werthen von $\beta - \alpha$ resultirende grössere Fehler in $\beta - \alpha$ und in p lässt die im Folgenden mitzutheilenden Polarisationswerthe zu weitergehenden Schlüssen nicht geeignet erscheinen. Ein zweiter Grund für die geringere Zuverlässigkeit dieser Beobachtungen liegt ferner darin, dass bei stärkeren Strömen die electromotorische Kraft der Elemente weniger constant ist, und daher auch die

Gleichheit der Werthe von E in $E-p=c.\alpha$ und in $E=c.\beta$ weniger gesichert erscheint.

Aus diesen Gründen ist dem Auftreten kleiner Widersprüche zwischen den Beobachtungen mit den 1 qcm grossen und mit den 15 qcm grossen Electroden keine Bedeutung beizumessen.

Die Tabellen X und XI enthalten die Polarisationswerthe für die beiden Säurereihen. Die Widerstände des Voltameters waren so klein und deshalb, sowie aus dem letztgenannten Grunde, mit so grossem Fehler behaftet, dass ich auf ihre Mittheilung ganz verzichten kann.

Die blanke Kathode wurde vor Beginn einer Versuchsreihe in Königswasser gereinigt. Nur bei den in zweiter Stelle stehenden Versuchen unter A_b+K_b in Tab. XI wurde die Kathode bei jedem Wechsel der Säure in Königswasser von etwa gebildetem Platinschwarz gereinigt.

Tabelle X.

I. Reihe von Säuren.

Säure	Procentgehalt	Polarisation 1. A_b+K_b	Polarisation 2. A_p+K_p	Polarisation 3. A_b+K_p	Polarisation 4. A_p+K_b	1—3. K_b-K_p	4—2. K_b-K_p	1—4. A_b-A_p	3—2. A_b-A_p	Mittel K_b-K_p	Mittel A_b-A_p
II	0,4	2,53	1,97	2,20	1,81	0,33	−0,16	0,72	0,23	0,08	0,47
III	1,2	2,43	1,95	2,23	2,01	20	06	42	28	13	35
IV	2,0	2,48	1,95	2,24	2,07	24	12	41	29	18	35
V	2,8	2,52	1,92	2,26	2,17	26	25	35	34	25	34
VI	3,4	2,83	1,96	2,16	2,17	67	21	66	20	44	43
VII	4,4	2,92	1,96	2,30	2,22	62	26	70	34	44	52
VIII	6,0	2,63	1,82	2,25	2,26	38	44	37	43	41	40
IX	7,4	2,72	1,82	2,25	2,16	47	34	56	43	40	49
X	11,5	2,88	1,92	2,32	2,26	56	34	62	40	45	51
XI	14,5	2,89	1,99	2,30	2,21	59	22	68	31	40	49
XII	19,6	2,88	1,96	2,39	2,24	49	28	64	43	38	53
XIII	23,6	2,83	1,99	2,28	2,29	55	30	54	29	42	41
XIV	31,7	2,89	1,99	2,33	2,22	56	23	67	34	39	50
XV	37,1	2,51	1,92	2,33	2,11	18	19	40	41	18	40
XVI	43,7	2,73	1,93	2,50	2,20	23	27	53	57	25	55
XVII	46,8	2,75	2,00	2,43	2,21	32	21	54	43	26	48
XVIII	50,6	2,81	1,97	2,43	2,13	38	16	68	46	27	57
XIX	53,7	2,80	2,04	2,45	2,22	35	18	58	41	26	49
XX	57,0	2,81	1,87	2,77	2,20	04	33	61	90	18	75
XXI	60,5	2,88	1,97	2,71	2,20	17	23	68	74	20	71
XXII	65,4	2,94	1,99	2,84	2,18	10	19	76	85	14	80
Mittel		2,75	1,94	2,37	2,17	0,37	0,22	0,58	0,43	0,29	0,50

Tabelle XI.

II. Reihe von Säuren.

Säure	Procent-gehalt	Polarisation 1. A_b+K_b	2. A_p+K_p	3. A_b+K_p	3. A_p+K_b	1—3. K_b-K_p	4—2. K_b-K_p	1—4. A_b-A_p	3—2. A_b-A_p	Mittel K_b-K_p	Mittel A_b-A_p
1	0,3	2,69 / 2,55 } 2,62	1,81	2,14	2,36	0,48	0,55	0,26	0,33	0,51	0,29
2	0,9	2,73 / 2,51 } 2,62	1,90	2,12	2,43	50	53	19	22	51	20
3	1,1	2,23 / 2,30 } 2,26	1,84	2,11	2,37	15	53	−11	27	34	08
4	1,9	2,38 / 2,32 } 2,35	1,78	2,01	2,38	34	60	−03	23	47	10
5	2,6	2,25 / 2,24 } 2,24	1,87	2,08	2,38	16	51	−14	21	33	03
6	3,4	2,29 / 2,25 } 2,27	1,83	2,13	2,27	14	44	0	30	29	15
7	4,7	2,31 / 2,49 } 2,40	1,89	2,08	2,14	32	25	26	19	28	22
8	6,0	2,42	1,83	2,29	2,19	13	36	23	46	24	34
9	6,6	2,48	1,82	2,34	2,06	14	24	42	52	19	47
10	10,6	2,38	1,93	2,22	2,09	16	16	29	29	16	29
11	15,2	2,48	1,88	2,23	2,12	25	24	36	35	24	35
12	17,4	2,46	1,94	2,30	2,12	16	18	34	36	17	35
13	23,5	2,48	1,97	2,32	1,94	16	−03	54	35	06	44
14	33,1	2,53	1,91	2,28	2,00	25	09	53	37	17	45
15	40,3	2,57	2,01	2,34	1,98	23	−03	59	33	10	46
16	47,0	2,63	1,98	2,38	2,01	25	03	62	40	11	51
17	49,7	2,56	1,99	2,31	1,96	25	−03	60	32	11	46
18	53,5	2,55	2,03	2,37	1,99	18	−04	56	34	07	45
19	57,5	2,63	1,98	2,48	2,04	15	06	59	50	10	54
20	63,6	2,70	2,01	2,66	2,07	04	06	63	65	05	64
Mittel		2,48	1,91	2,26	2,14	0,22	0,23	0,34	0,35	0,22	0,34

Aus Tabelle X schliessen wir:

Sind *beide Electroden blank*, so liegen Minima der Polarisation bei 1,2, 6,0, 37,1 Proc., Maxima bei 3,4—4,4, 11,5 bis 31,7 Proc. Von 37,1—65,4 Proc. nimmt die Polarisation zu. Dieser Verlauf ist also im ganzen mit dem früher (Tab. I) gefundenen übereinstimmend. Der Mittelwerth 2,75 V. ist um 0,08 V. kleiner, als der frühere.

Wenn *beide Electroden platinirt sind*, so erscheint die Polarisation unabhängig von der Concentration, das früher beobachtete, mit 37,1 Proc. beginnende schwache Anwachsen der Polarisation ist nicht zu erkennen.

Der Mittelwerth 1,94 V. ist um 0,07 V. grösser als der frühere.

Ist *die Anode blank und die Kathode platinirt*, so liegen die kleinsten Polarisationswerthe bei den kleinsten Concentrationen, der Uebergang zu grösseren Werthen findet aber nicht plötzlich statt, wie früher gefunden war.

Ziemlich regelmässiges Ansteigen von p beginnt bei 23,6 Proc. (früher bei 19,6 Proc.). Grössere Werthe treten aus der Reihe der umgebenden heraus bei 11,5—19,6 Proc. (früher bei 11,5—14,5 Proc.). Der Mittelwerth 2,37 V. ist gegen den früheren um 0,08 V. kleiner.

Bei platinirter Anode und blanker Kathode bleibt die Polarisation merklich constant, nur bei den zwei kleinsten Concentrationen ist p erheblich kleiner, als der Mittelwerth 2,17 V., der um 0,03 V. grösser, als der frühere ist. Damals wichen bei den kleineren Concentrationen einzelne p stärker vom Mittelwerth ab, und erst von 23,6 Proc. an begann die Constanz der Werthe.

Zwischen den beiden Werthreihen für $K_b - K_p$, ebenso natürlich zwischen denen für $A_b - A_p$ zeigen sich grössere Divergenzen, namentlich bei denjenigen Concentrationen, bei welchen $A_b + K_b$ ein Maximum besitzt, nämlich bei 3,4 bis 4,4 Proc. und bei 11,5—31,7 Proc. Dasselbe zeigte sich auch in Tab. II. Es hat diese Erscheinung ihren Grund darin, dass die Polarisation bei $A_p + K_b$ den Maximis, welche bei $A_b + K_b$ auftreten, nicht überall folgt. Von den Mittelwerthen für $K_b - K_p$ stimmt der eine mit dem früher gefundenen fast vollkommen überein, während der andere, kleinere, dem früheren nachsteht. Die Mittelwerthe für $A_b - A_p$ sind jetzt beide kleiner, als die früheren.

Dass durch Platinirung der Anode die Polarisation mehr vermindert wird, als durch Platinirung der Kathode, tritt von 37,1 Proc. an (früher von 23,6 Proc. an) stärker hervor. Der Einfluss einer Platinirung der Kathode auf die Grösse der Polarisation nimmt auch jetzt von 37,1 Proc. an merklich ab. Der Einfluss der Platinirung der Anode variirt wenig bei den verschiedenen Concentrationen, nur bei 1,2 bis 2,8 Proc. ist er erheblich kleiner und am grössten von 57,0—65,4 Proc., wo auch früher die grössten Werthe von $A_b - A_p$ lagen.

In der 2. Reihe der Säuren ergaben sich folgende Resultate:

Sind beide Electroden blank, so scheint ein Maximum von p bei 0,3—0,9 Proc. zu liegen; dann folgt ein Minimum bei 1,1 Proc., ein Maximum bei 1,9 Proc., ein Minimum bei 2,6 bis 3,4 Proc. Die Polarisation nähert sich dann einem Maximum bei 6,6 Proc., bleibt bis 23,5 Proc. ziemlich constant und steigt wieder langsam an.

Alle Werthe mit Ausnahme des ersten sind kleiner als die früheren, namentlich bei den Concentrationen von 0,9 bis 6,0 Proc. Der Mittelwerth ist um 0,22 V. kleiner. Sonst ist der Verlauf von p im wesentlichen dem früher gefundenen gleich.

Bei platinirten Electroden ist zwischen 0,3 und 15,2 Proc. die Polarisation meist kleiner, von 17,4—63,6 Proc. aber durchweg grösser, als das Mittel 1,91 V., welches um 0,02 V. grösser als das frühere ist. Demnach findet, conform dem früheren Resultat, eine kleine Zunahme von p mit wachsender Concentration statt.

Ist die Anode blank und die Kathode platinirt, so bleibt die Polarisation von 0,3—4,7 Proc. ziemlich constant und klein (im Mittel 2,10 V.), dann wächst sie ziemlich regelmässig an. Dieser Verlauf entspricht dem in Tab. III gefundenen, nur erstreckte sich damals die Periode der Constanz von 0,3—6,6 Proc. Das Mittel von 2,26 V. ist um 0,10 V. kleiner als das frühere.

Bei platinirter Anode und blanker Kathode bleibt die Polarisation von 0,3—2,6 Proc. constant, dann nimmt sie bis 6,6 Proc. ab, um bis 63,6 Proc. wieder annähernd constant zu sein. Früher erstreckte sich die Periode constanter Werthe von 10,6—63,6 Proc., während von 0,3—6,6 Proc. die Polarisation durchschnittlich zwar auch grösser war, als bei den höheren Concentrationen, aber dabei stark schwankte. Das Mittel 2,14 V. ist um 0,06 V. kleiner, als das der früheren Beobachtungen.

Zwischen den beiden Reihen von $A_b - A_p$ (sowie zwischen denen von $K_b - K_p$) herrscht theilweise geringe Uebereinstimmung. Die Mittelwerthe sind jedoch einander gleich. In den kleineren Concentrationen wird durch Platinirung der

Kathode die Polarisation stärker herabgesetzt, als durch Platinirung der Anode, in den grösseren Concentrationen verhält es sich umgekehrt. Das Resultat ist durchaus in Uebereinstimmung mit dem bei 1 qcm grossen Electroden gefundenen, doch sind die Mittelwerthe von $K_b - K_p$, sowie von $A_b - A_p$ kleiner als die früheren.

Sowohl die Versuche mit den 15 qcm, als auch die mit den 1 qcm grossen Electroden ergeben das Verhältniss $(A_b - A_p)/(K_b - K_p)$ in der I. Reihe der Säuren grösser als in der II. Reihe. Durch Platinirung beider Electroden wird die Polarisation durchschnittlich vermindert:

bei 1 qcm grossen Electroden	in der I. Säurenreihe	um	0,33 + 0,63 = 0,96 V.,
	„ „ II. „	„	0,32 + 0,47 = 0,79 „
bei 15 qcm grossen Electroden	in der I. Säurenreihe	um	0,29 + 0,50 = 0,79 V.,
	„ „ II. „	„	0,22 + 0,34 = 0,56 „

Der Unterschied zwischen den Polarisationsabnahmen in den beiden Säurereihen, welcher resp. 0,17 und 0,23 V. beträgt, liegt also vorzugsweise in den Werthen von $A_b - A_p$. Er entsteht aber nicht etwa dadurch, dass in der I. Reihe der Säuren die höheren Concentrationen, bei denen $A_b - A_p$ die grössten Werthe besitzt, stärker vertreten wären, als in der II. Reihe. Es sind vielmehr nahe alle Werthe von $A_b - A_p$ in der I. Reihe grösser, als in der II. Reihe. Da nun, sobald nur die Anode platinirt war, das Ueberwiegen der Polarisation in der I. Reihe fast ganz aufhörte, resp. bei den ersten Versuchen dann sogar die Polarisation in der II. Reihe überwog, so folgt schliesslich, dass die Unterschiede der Polarisation in den beiden Säurereihen vorzugsweise durch das Verhalten der blanken Anode begründet sind, welche in der I. Reihe stärker, als in der II. polarisirt wird. Welche Eigenschaft der Säuren dies bewirkt, ist freilich nicht zu entscheiden.

Vergrösserte man die Electrodenfläche auf das 15fache, so erfolgte eine Abnahme der Polarisation in der I. Reihe der Säuren bei $A_b + K_b$ (0,08), $A_b + K_p$ (0,08), in der II. Reihe der Säuren bei $A_b + K_b$ (0,22), $A_b + K_p$ (0,10), $A_p + K_b$ (0,06), dagegen nahm die Polarisation zu in der I. Reihe der Säuren

bei $A_p + K_p$ (0,07), $A_p + K_b$ (0,03) und in der II. Reihe der Säuren bei $A_p + K_p$ (0,02).

Es tritt demnach mit Zunahme der Electrodenfläche überwiegend, der Zahl der Fälle und dem Betrage nach, eine Abnahme der Polarisation ein, und wenn eine solche stattfindet, so ist regelmässig eine der Electroden oder beide blank.

Somit ergibt sich das Resultat, dass durch Vergrösserung der Electrodenfläche, resp., da bei den letzten Versuchen die Stromdichte kleiner war, durch Verkleinerung der Stromdichte auf $^1/_5$ die Polarisation blanker Electroden eine Abnahme erfährt, während diejenige platinirter im Gegentheil ein wenig zunimmt.

Die Vermuthung aber, es könne möglich sein, durch Vergrösserung der Electrodenfläche auf das 15fache bei blanken Electroden die kleinen Polarisationswerthe platinirter Electroden, sowie die geringe Abhängigkeit derselben von der Concentration zu erhalten, hat keine Bestätigung gefunden, sodass der Unterschied in dem Verhalten platinirter und blanker Electroden wohl noch einen anderen Grund, als die verschiedene Grösse der wirksamen Fläche haben muss.

Ein solcher liesse sich in der ungleichen Leichtigkeit der Gasentbindung an blanker und platinirter Electrode finden. Nach meinen Beobachtungen übt aber auch die Concentration der Schwefelsäure einen Einfluss auf die Gasentbindung aus.

Zunächst sind die aufsteigenden Gasblasen von 40 Proc. an auffällig grösser, als bei kleinen Concentrationen. Das beobachtet man gleichmässig an blanker und platinirter Anode und Kathode. In den verdünnten Säuren entwickeln sich nicht nur an platinirter Anode und Kathode, sondern auch an blanker Anode durchaus nur kleine Gasbläschen. Dagegen ist eine blanke Kathode, besonders wenn sie zuvor in Königswasser gereinigt war, in allen Concentrationen zwischen 0—30 Proc. in den ersten Minuten des Stromdurchganges mit ausserordentlich grossen Gasblasen bedeckt. Diese, neben welchen anfangs nur wenige kleine aufsteigen, verschwinden in einigen Concentrationen bei längerem Stromdurchgang, und es steigt schliesslich ein continuirlicher Strom kleiner

Bläschen auf, wie er an der Anode von Anfang an bestand.

In anderen Concentrationen aber bleiben die grossen Blasen an der Kathode stets in der überwiegenden Mehrzahl. Besonders deutlich war das in der I. Reihe bei den Säuren X—XIV, wenn ausser der Kathode auch die Anode blank war, und bei den Säuren X—XII, wenn der blanken Kathode eine platinirte Anode gegenüberstand.

In diesen Säuren beobachtete man aber auch hohe Polarisationswerthe, deren Ursache nach dem früheren zudem in der blanken Beschaffenheit der Kathode liegt.

Es wäre also möglich, dass die andauernd grossen Gasblasen an blanker Kathode und die gleichzeitigen hohen Polarisationswerthe in einem gewissen Zusammenhang stehen.

Was nun den Unterschied zwischen der Polarisation einer blanken und einer platinirten Electrode betrifft, so glaube ich denselben zum einen Theil erklären zu können auf Grund der Anschauungen, welche Hr. H. v. Helmholtz[1]) in seinen Arbeiten über die „Thermodynamik chemischer Vorgänge" entwickelt hat. Nach denselben ist die Grösse der Polarisation ganz wesentlich bedingt durch den Gasgehalt der den Electroden anliegenden Flüssigkeitsschichten, sie nimmt einen um so höheren Werth an, in je gasreicherer Flüssigkeit die Ausscheidung der Ionen erfolgt. Nun ist aber kein Zweifel, dass sich Gasblasen leichter an platinirtem Platin, als an blankem bilden, und da durch Blasenbildung der Gasgehalt der Flüssigkeit an der Electrode vermindert wird, so wird auch gemäss den Sätzen der Thermodynamik die electromotorische Kraft der Polarisation an platinirtem Platin kleiner sein als an blankem.

Die Beobachtungen bestätigen dies auch durchweg, sowohl für die Kathode, als für die Anode. Doch zeigen sie weiter, dass der vermindernde Einfluss der Platinirung an der Anode und der Kathode, sowie in den einzelnen Concentrationen von verschiedener Grösse ist.

Die Platinirung der Kathode setzt die Polarisation am

1) H. v. Helmholtz, Berl. Monatsber. 1882. p. 22—39. 825—836; 1883. p. 647—65; 1887. p. 749.

stärksten in den verdünnten Säuren herab, in den concentrirteren — etwa von 40 Proc. an — erreicht ihr Einfluss nur wenig mehr als 0,1 Volt.

Dies erklärt sich dadurch, dass in den höheren Concentrationen die Blasenbildung an blanker und platinirter Kathode nicht mehr sehr verschieden war. Es erschienen an der blanken Kathode keine ausnehmend grossen Blasen mehr, und wenn auch alle grösser, als in den verdünnten Säuren waren, so trat das gleiche Wachsthum der Blasen doch auch an der platinirten Fläche ein.

Das gleiche Wachsen der Blasengrösse in den concentrirteren Säuren wurde nun auch an der Anode, mochte sie blank oder platinirt sein, beobachtet, aber trotz des scheinbar geringen Unterschiedes in der Blasenbildung an blanker und platinirter Fläche verminderte die Platinirung die Polarisation der Anode mit wachsender Concentration in zunehmendem Maasse.

Der Grund für diese Zunahme von $A_b - A_p$, welche fast ausschliesslich durch die Zunahme der Polarisation der blanken Anode hervorgerufen wurde, liegt, wie ich glaube, in der Bildung secundärer Producte, etwa von Ueberschwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd um die blanke Anode. Eine solche Bildung tritt nur ein, wenn die Voraussetzung grosser Stromdichte, also — bei gegebener Stromstärke — kleiner Fläche zutrifft, und scheint mir deshalb bei der grossen wirksamen Fläche einer platinirten Anode ausgeschlossen. Dazu kommt, dass die immerhin etwas lebhaftere Blasenbildung an der platinirten Fläche einer Anhäufung secundärer Producte entgegenwirkt.

Auf grössere Schwierigkeiten stösst man bei dem Versuche, die starke Veränderlichkeit der Polarisation mit der Concentration in den verdünnten Säuren zu erklären. Sie aus etwaigen Constitutionsverschiedenheiten der Schwefelsäuremischungen abzuleiten, dürfte deshalb nicht angehen, weil sie bei Benutzung platinirter Electroden $(A_p + K_p)$, ja schon bei nur platinirter Kathode fehlt.

Die Ursache wird also in gewissen Eigenthümlichkeiten der Gasentwickelung an blanker Kathode gesucht werden müssen.

Hr. H. v. Helmholtz hat in der letzten der oben citirten Arbeiten[1]) die kleinste electromotorische Kraft bestimmt, welche bei gegebenem Druck des über verdünnter Schwefelsäure stehenden Knallgases neues Gas zu entwickeln vermag. Bei einem Druck von 10 mm Wasser fand er dieselbe zu 1,64 Volts und bei 742 mm Quecksilber zu 1,77 Volts.

Mit anderen Worten bedeutet das letztere Resultat, dass die Polarisation blanker Platindrähte in verdünnter Schwefelsäure gleich 1,77 Volts ist, wenn die Gase H und O in den den Electroden anliegenden Flüssigkeitsschichten in der dem atmosphärischen Drucke entsprechenden Dichte enthalten sind. Nun ergeben sich aus meinen Versuchen mit platinirter Anode und Kathode für die Polarisation folgende Mittelwerthe (cf. die Tabellen):

1,87, 1,89, 1,94, 1,91, also durchschnittlich 1,90 Volts.

Berücksichtigt man dagegen nur das grosse Gebiet der kleineren Concentrationen, in welchem die Polarisation merklich constant war, so folgen die Mittelwerthe:

Concentration		Polarisation
1,2 — 31,7 Proc.	(Tabelle I)	1,81
0,9 — 33,1 „	(„ III)	1,86
1,2 — 43,7 „	(„ X)	1,93
0,9 — 33,1 „	(„ XI)	1,88

Das Mittel für 1 qcm grosse Electroden ist dann 1,83 V. und für 15 qcm grosse 1,90 V.; der erstere Werth ist jedenfalls der genauere. Die Polarisation platinirter Platinelectroden bei starken polarisirenden Kräften ist demnach nur um kaum 0,1 V. grösser, als der von Hrn. v. Helmholtz ermittelte Grenzwerth, während die Polarisation blanker Platinelectroden bis 1 Volt grösser ausfällt.

Die Erklärung hierfür ergibt sich aus der leichten Blasenbildung an platinirten Flächen, welche die Dichte der electrolytisch ausgeschiedenen Gase in den Grenzschichten auf einen hohen Werth nicht gelangen lässt.

Die oben mitgetheilten Versuche über den Einfluss der Stromstärke auf die Polarisation haben bereits ergeben, dass

1) Auch unter dem Titel: „Weitere Untersuchungen, die Electrolyse des Wassers betreffend.“ in Wied. Ann. **34.** p. 737. 1888.

die Polarisation blanker Electroden bei den zur Verwendung gekommenen Stromstärken sich noch nicht auf ihrem Maximalwerth befindet. Auch ist in der ersten Abhandlung namentlich für eine blanke Anode schon bewiesen worden, dass durch Vergrösserung der Stromdichte, hervorgebracht durch erhebliche Verkleinerung der Electrodenfläche, die Polarisation noch bedeutend gesteigert werden kann, sodass die oben mitgetheilten Polarisationswerthe blanker Electroden bei weitem nicht als die eigentlichen Maxima gelten können. In einer folgenden Abhandlung werde ich auf die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichte nochmals zurückkommen und beweisen, dass selbst bei platinirter Electrode die Polarisation in merklicher Weise von der Stromdichte abhängig ist. Demnach sind alle bis jetzt mitgetheilten Polarisationswerthe im strengen Sinne des Wortes keine Polarisationsmaxima für die angegebene (blanke oder platinirte) Beschaffenheit der Electroden.

Ich stelle zum Schluss die hauptsächlichsten Resultate der Arbeit zusammen:

1. Ein blankes Platinblech bedeckt sich als Kathode in verdünnter Schwefelsäure mit einem Anflug von Platinschwarz, welcher die Polarisation in Säure von weniger als 3 Proc. um 0,9 Volts zu erniedrigen vermag. Demnach ist es, streng genommen, unmöglich, das Polarisationsmaximum in sehr verdünnter Schwefelsäure für eine blanke Kathode zu bestimmen.

2. Reichliche electrolytische Abscheidung von Platinschwarz aus Platinchloridlösung an der Kathode vermindert die Polarisation nicht stärker, solange nur die Concentration der Schwefelsäure klein bleibt. Dagegen ist sie in etwas concentrirterer Säure (mehr als 3 Proc.) von grösserer Wirkung, als die schwache freiwillige Platinirung.

3. Die Abnahme, welche die Polarisation durch Bedeckung der Kathode mit einer dicken Schicht von Platinschwarz erfährt, ist am grössten — bis zu 0,9 V. — in den verdünntesten Säuren und beträgt in den concentrirteren (von 50 — 65 Proc.) nur 0,1 V.

4. Die Platinirung der Anode vermindert umgekehrt die Polarisation in den concentrirteren Säuren stärker als in den verdünnteren, derart dass, während in den letzteren die Polarisation blanker Electroden etwas mehr abnimmt infolge Platinirung der Kathode, in Säure von etwa 60 Proc. die Platinirung der Anode einen ganz erheblich (bis siebenmal) grösseren Einfluss ausübt.

5. Die Polarisation eines Voltameters mit blanken Electroden ändert sich mit der Concentration in sehr complicirter Weise. Maxima und Minima liegen häufig sehr nahe bei einander. Hohe Werthe von nahe oder etwas mehr als 3 Volts finden sich sowohl bei kleiner, als bei grosser Concentration.

6. Platinirt man aber die Kathode, so verschwinden die Maxima und Minima fast vollständig, und es nimmt die anfänglich blos 2,1 Volts betragende Polarisation mit wachsender Concentration ziemlich regelmässig bis auf 2,8—2,9 Volts bei 65 Proc. zu.

7. Platinirt man dagegen die Anode, so verschwinden zwar die Maxima und Minima in den stark verdünnten Säuren nicht, aber es bleibt nun die Polarisation in den concentrirteren Säuren (von 20—25 Proc. an) constant und klein.

8. Den regelmässigsten und von der Concentration am wenigsten abhängigen Verlauf, sowie nach 3. und 4. die kleinsten Werthe der Polarisation erhält man nach Platinirung beider Electroden.

9. Die hohe Polarisation blanker Electroden gegenüber der kleinen platinirter Electroden ist daher, wenn die Säure von geringer Concentration, zum etwas grösseren Theil aus der blanken Beschaffenheit der Kathode, und das Auftreten der Maxima und Minima allein aus dieser zu erklären. Dagegen fallen die hohen Werthe in den concentrirteren Säuren fast allein der blanken Beschaffenheit der Anode zur Last.

Die Erklärung dieser Verhältnisse ergibt sich aus der leichteren Bildung von Gasblasen an platinirter als an blanker Electrode namentlich in den verdünnteren Säuren, sowie aus der Bildung und Ansammlung secundärer Producte (Ueberschwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd) an blanker Anode in concentrirteren Säuren.

10. Die einfachen Verhältnisse platinirter Electroden und die kleinen Polarisationswerthe derselben zeigen blanke Electroden auch nach erheblicher Vergrösserung ihrer Fläche nicht.

11. Die Polarisation blanker Electroden variirt etwas mit der Bereitung der Schwefelsäuremischungen, diejenige platinirter ist davon unabhängig.

12. Während bis zur Erreichung des Maximums der Polarisation an blanken Electroden häufig $^1/_2$—1 Stunde vergeht, werden platinirte Electroden immer sehr schnell bis zum Maximum polarisirt.

In den verdünnteren Säuren ist es die blanke Kathode, in den concentrirteren die blanke Anode, welche das Maximum ihrer Polarisation am langsamsten erreicht. Je grösser das Maximum, desto weiter ist die Polarisation kurze Zeit nach Stromschluss im allgemeinen noch von demselben entfernt.

13. Die Polarisation nimmt im allgemeinen mit abnehmender Stromstärke ab, am meisten bei blanken Electroden. Platinirung der Kathode bewirkt, dass die Polarisation in den verdünnteren, Platinirung der Anode, dass sie in den concentrirteren Säuren von der Stromstärke unabhängiger ist. Die Erklärung hierfür ergibt sich leicht aus 9.

14. Das Minimum des Voltameterwiderstandes liegt etwa bei der gleichen Concentration, bei welcher das Leitungsvermögen der Schwefelsäure sein Maximum hat. Ist die Anode blank, so fällt in die Periode der Zunahme des Widerstandes nach Ueberschreitung des Minimums noch eine Periode der Constanz oder schwacher Abnahme, die ungefähr bei den gleichen Concentrationen liegt, wie die Periode kleinster Widerstände bei sehr kleiner Anode, über welche in der I. Abhandlung berichtet worden ist.

15. Die Polarisation platinirter Electroden ist nur höchstens 0,1 V. grösser, als die kleinste electromotorische Kraft, welche an blanken Platindrähten unter dem Drucke des Knallgases von 1 Atm. neues Gas zu entwickeln vermag.

Giessen, Math.-Phys. Inst. der Univ., 10. Aug. 1889.

IV. *Ueber das Wandern der Ionen bei geschmolzenem und festem Jodsilber;* *von O. Lehmann.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 5—8.)

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich eine Vorrichtung angegeben, welche gestattet, die Electrolyse von geschmolzenen Salzen mikroskopisch zu beobachten, und einige eigenthümliche Erscheinungen näher beschrieben, welche speciell bei der Electrolyse von Jodsilber wahrgenommen wurden. Jene ältere Vorrichtung hatte noch den Mangel, dass der Beobachter allzusehr von den aufsteigenden heissen Flammengasen belästigt wurde, und ich habe sie deshalb neuerdings insofern abgeändert, dass die Flamme nicht mehr frei, sondern durch eine innen mit einer dicken Lage von Asbest ausgekleidete Messingröhre dem Präparat zugeführt wird, und ein flacher, breiter Wasserschirm, welcher analog dem früher beschriebenen construirt ist und unmittelbar über dem das Objectiv schützenden angebracht wird, die aufsteigenden Flammengase ablenkt und so sehr abkühlt, dass sie weder dem Beobachter lästig werden, noch auch den Tubus merklich erhitzen können.

Mit dieser so abgeänderten Vorrichtung habe ich neuerdings die früheren Beobachtungen bei Jodsilber wiederholt und war in der Lage, sie in einigen Punkten vervollständigen und verbessern zu können.

Das wesentlichste Resultat der früheren Versuche war, dass bei der Electrolyse des festen Jodsilbers nur das Silber wandert (in der Richtung des positiven Stromes) ähnlich wie es bereits Warburg für das Natrium bei der Electrolyse des festen Glases festgestellt hatte. Auch die neuen Beobachtungen bestätigen dieses Resultat und lassen verschiedene andere Eigenthümlichkeiten als nothwendige Consequenzen desselben erscheinen.

1. Fall. Es befinde sich ein Silberkrystall ringsum dicht eingeschlossen in regulär krystallisirtem Jodsilber. Derselbe sei als Molecularaggregat in Fig. 5$_a$ dargestellt durch

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 24. p. 18. 1885.

die dichtgedrängten Atome in der Mitte, während die beiden Molecülreihen rechts und links die Jodsilbermasse bedeuten mögen. Lässt man den Strom so lange hindurchgehen, bis ein Silberatom sich gerade um einen Molecülabstand im Jodsilber verschoben hat, und zwar die positive Electricität von links nach rechts, so hat sich, wie Fig. 5_b zeigt, links das Silberatom 5 vom Jodsilber abgelöst und an den Silberkrystall angesetzt, während letzterer rechts ein Atom abgegeben und sich seiner ganzen Ausdehnung nach um einen Atomabstand im Sinne des Pfeils verschoben hat. Von festem (regulär krystallisirtem) Jodsilber dicht umschlossene Silberkrystalle müssen sich also im Sinne des positiven Stromes (relativ zu der festen Masse scheinbar stehen bleibend) verschieben, oder es muss, falls man sie daran hindert, das Jodsilber so deformirt werden, wie es einem Drucke von dem negativen Ende der Silberkrystalle und einem Zuge von dem positiven entspricht.

Beides wird durch die Beobachtung bestätigt, wenn man ein Silbertheilchen in geschmolzenes Jodsilber einbringt, dieses in der regulären Modification erstarren lässt und dann den Strom durchsendet.

2. Fall. Ein Jodsilberkrystall befinde sich inmitten eines Schmelzflusses von Jodsilber, und durch letzteren werde der Strom hindurchgeleitet. Die Wanderung der Ionen muss nun stattfinden, wie in Fig. 6 dargestellt ist, wenn wir annehmen, dass in geschmolzenem Jodsilber beide Ionen wandern, und zwar Jod rascher als Silber, und dass die Molecularabstände im festen Jodsilber geringer seien (in der Figur = 0 gesetzt) als im flüssigen. Dabei ist aber zweierlei bemerkenswerth.

Die Wanderung der Ionen kann (gleiches Leitungsvermögen vorausgesetzt, wie es nach den Messungen von W. Kohlrausch bei Jodsilber thatsächlich der Fall ist) nur dann ungestört vor sich gehen, wenn die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Silberatome im Krystall bewegen, dieselbe ist, wie diejenige, mit welcher sie im Schmelzfluss fortwandern, denn anderenfalls würde auf der einen Seite ein leerer Raum, auf der anderen Seite Verdichtung, somit Strömung der Flüssigkeit um den Krystall herum eintreten.

Ferner kann der Krystall nicht unverändert in seiner Lage bleiben, sondern er muss mit gleicher Geschwindigkeit, mit welcher sich die Silberatome bewegen, und in gleicher Richtung in der Flüssigkeit scheinbar fortkriechen, wobei indessen seine Silberatome fortwährend wechseln, und nur die im Inneren enthaltenen Jodatome ihre Plätze unverändert beibehalten.

Die Beobachtungen lehren in der That, dass ein solches Fortkriechen der Jodsilberkrystalle in dem Schmelzfluss ohne Strömungserscheinungen im letzteren stattfindet und zwar ist die Richtung gerade die entgegengesetzte wie diejenige, in welcher in die Krystallmasse eingeschlossene oder in der Flüssigkeit vertheilte Silberkryställchen fortkriechen, d. h. sie bewegen sich wie die Silberatome in der Richtung des positiven Stromes der Kathode zu. Solange die Krystalle durch homogene Stromfelder wandern, d. h. durch Gebiete, in welchen die electrischen Stromlinien gleichmässig vertheilte gerade Linien sind, bleibt die Form derselben unverändert erhalten, da aber, wo das Stromfeld unhomogen wird, also die Stromdichte sich ändert, erleidet sie diesen Aenderungen entsprechende Verzerrungen, indem diejenigen Theile der Oberfläche, welche von dichtgedrängten Stromlinien geschnitten werden, rasch voranschreiten, diejenigen, an welchen geringe Stromdichte herrscht, langsam. So wird leicht die Täuschung hervorgerufen, als ob eine mechanische Deformation der Krystalle in der Richtung der Kraftlinien stattfinde, wie ich es selbst in meiner früheren[1]) Mittheilung angenommen hatte. Bei sorgfältiger Untersuchung kann man sich indess leicht überzeugen, dass bei diesen Bewegungen und Formänderungen der Jodsilberkrystalle nicht die mindeste mechanische Kraft mitwirkt, da selbst eine Luftblase, welche hindernd in den Weg tritt, nicht fortgeschoben oder gedrückt, sondern von den Krystallen umflossen wird, aber ohne die geringste Bewegung der umgebenden Flüssigkeit. Es gilt dies auch dann, wenn die ganze Masse erstarrt ist, bis auf äusserst dünne Schichten von (unreinem und darum leichter schmelzbarem) Schmelzfluss in den Fugen zwischen den einzelnen Krystallen.

1) O. Lehmann, l. c. p. 27.

Hält man die Temperatur auf solcher Höhe, dass nicht die ganze Masse erstarrt ist, sondern nur vereinzelte Krystalle, welche ähnlich wie Salmiakskelette geformt sind, im Schmelzfluss da und dort vertheilt sind, so gewährt das Wandern derselben, das scheinbare Ausstrecken und Plattdrücken in der Nähe von Hindernissen (insbesondere Luftblasen) einen ungemein überraschenden Anblick, namentlich für denjenigen, der gewohnt ist, das Wachsthum der Krystalle unter gewöhnlichen Umständen zu verfolgen.

In Fig. 7 habe ich versucht, eine Darstellung der Erscheinung zu geben, wie sie sich gestaltet, wenn nahezu die ganze Masse erstarrt ist. Die Figur ist mittelst eines Abbe'schen Zeichenprismas direct nach der Natur gezeichnet, doch ist es selbstverständlich nicht wohl möglich, auf diesem Wege alle feinen Details genau zum Ausdruck zu bringen. In Fig. 8, welche ebenfalls mittelst des Zeichenprismas aufgenommen ist, sind gleichzeitig die Grenzen der einzelnen Krystallindividuen vor der Verschiebung und punktirt nach der Verschiebung gezeichnet, nachdem für einen Moment ein sehr schwacher Strom durch das Präparat hindurchgegangen war. Durch Umkehrung der Stromrichtung konnte man leicht die Krystalle wieder in ihre anfängliche Lage zurückbringen.

Zu beiden Figuren muss noch eine Bemerkung gemacht werden bezüglich der eigenthümlichen Verhältnisse am linken Rande, wo die Jodsilbermasse an die bereits in der früheren Abhandlung erwähnte, fast farblose (nur schwach gelbliche) Flüssigkeit angrenzt, welche ohne Rücksicht auf ihre nähere Zusammensetzung kurz Jodsilberlösung genannt werden soll. Bei Fig. 7 sieht man dort feine Jodsilberskelette in die Jodsilberlösung hineinragen, bei Fig. 8 sind es abgerundete, nasenförmige Vorsprünge, deren Längsrichtung mit der Richtung der Kraftlinien übereinstimmt, entsprechend den Formen, welche bei einem vorhergehenden Versuch die Oberfläche der geschmolzenen Jodsilbermasse unter Einfluss des Stromes angenommen hatte. Die dunkel gefärbte Flüssigkeit zwischen dieser Randzone und der Hauptmasse des Jodsilbers ist noch nicht erstarrter Schmelzfluss. Die Anwesenheit desselben erklärt sich dadurch, dass da-

selbst infolge eines vorhergegangenen Versuchs die Temperatur noch etwas erhöht und die Zusammensetzung der Masse, wie im folgenden Paragraphen näher ausgeführt wird, geändert war.[1])

3. Fall. Es befinde sich ein Jodsilberkrystall inmitten von Jodsilberlösung.

Durch rasch wiederholte Aenderung der Stromrichtung kann man leicht bewirken, dass die feinen Jodsilberdendriten am linken Rande des in Fig. 7 dargestellten Präparates zerstört werden, und nur noch einzelne Reste derselben in der farblosen Flüssigkeit schwimmen. Sind dieselben nicht allzu klein, so wachsen sie am positiven Ende und schmelzen am negativen ab. Sehr kleine schmelzen rasch zu einem Tropfen zusammen.

Das Wachsen erklärt sich dadurch, dass infolge der Electrolyse des Jodsilberkrystalls sich aus dem positiven Ende desselben Silberfäden herausschieben müssen, ähnlich wie aus einer mit einer metallischen Electrode in Berührung stehenden Jodsilbermasse, dass aber diese Silberdendriten in diesem Falle, wo die Electrode nicht metallisch, sondern selbst Electrolyt ist, nicht erhalten bleiben, sondern sich sofort mit dem aus dem letzteren sich ausscheidenden Jod wieder zu Jodsilber verbinden.

Das Abschmelzen erklärt sich vielleicht zum Theil durch die Temperaturerhöhung infolge des Peltier'schen Phänomens, hauptsächlich aber dürfte es auf eine Aenderung der Zusammensetzung der Jodsilbermasse zurückzuführen sein, welche im folgenden Paragraphen besprochen wird.[2])

4. Fall. Ein Jodsilbertropfen sei isolirt mitten in Jodsilberlösung.

---

1) Weit bequemer als bei reinem Jodsilber kann man die scheinbare Deformation des Jodsilberkrystalle beobachten bei einer Lösung von Jodsilber in geschmolzenem Jodzink, in welcher sich vereinzelte Jodsilberskelette ausgeschieden haben.

2) Auch die in der vorigen Anmerkung erwähnte Verschiebung der Jodsilberkrystalle in einer Lösung in geschmolzenem Jodzink, wo das Abschmelzen nicht eintritt, zeigt, dass hier besondere Verhältnisse obwalten. Sie lässt ferner erkennen, dass die Wanderung der Ionen in dieser Lösung ebenso erfolgt, wie im Schmelzfluss, und umgekehrt. Vielleicht lässt sich dieser Satz allgemein aussprechen.

Ist der Tropfen nur klein, so zeigt sich kein merklicher Einfluss des Stromes, insbesondere auch keine Verschiebung des Tropfens analog dem Wandern der Jodsilberkrystalle.[1])

Grössere Tropfen gerathen in lebhafte Bewegung, indem sich an dem positiven Theile der Oberfläche gerundete oder je nach der Beschaffenheit des einzelnen Zwischenraumes zwischen Deckglas und Objectivträger zackige Hervorragungen bilden, wie beim linken Rande von Fig. 8, und zwar schon bei sehr geringer Stromintensität. Bei Umkehr des Stromes ziehen sich dieselben sofort wieder zurück, und die Oberfläche glättet sich. Man kann dieses Verhalten in Parallele stellen zu dem Verhalten des Quecksilbers in verdünnter Schwefelsäure und kurz so beschreiben: An der Eintrittsstelle des positiven Stromes wird das Jodsilber in den capillaren Raum hineingezogen, an der anderen Seite erleidet es capillare Depression.

Diese Aenderungen der Oberflächenspannung sind zurückzuführen auf eine Aenderung der chemischen Zusammensetzung, welche sich durch Aenderung der Färbung und des Erstarrungspunktes kund gibt. An der Eintrittsstelle des negativen Stromes färbt sich der Schmelzfluss dunkelgelb bis braunroth, an der Eintrittsstelle des positiven wird er umgekehrt blassgelb bis farblos, und bei stärkeren Strömen scheiden sich daselbst farblose Krystalle aus. An der ersteren Seite erhöht sich der Erstarrungspunkt etwas, indem, wenn die Temperatur vor Durchgang des Stromes wenig unter dem Schmelzpunkt lag, sofort beim Durchgang des Stromes Erstarrung eintritt, an der anderen Seite wird er umgekehrt erniedrigt, sodass die Masse, selbst wenn sie bereits fest war, wieder zum Schmelzen kommt, wie dies bereits in den beiden vorhergehenden Paragraphen angedeutet wurde.

Da die chemische Zusammensetzung der „Jodsilber-

1) Da ähnliches auch für durch Jodzink verunreinigten Schmelzfluss gilt, so verhalten sich vielleicht allgemein Tropfen der Lösung eines Stoffes in einer anderen Lösung desselben Stoffes in ähnlicher Weise indifferent und ebenso mischbare hintereinander geschichtete Lösungen desselben Stoffes.

lösung“ nicht bekannt ist, entziehen sich diese Vorgänge näherer Erklärung.

5. Fall. Festes Glas als Scheidewand beiderseits an geschmolzenes Jodsilber angränzend. (Electrolytische Durchbohrung von Glas).

Man kann diesen Fall leicht realisiren, wenn man das Präparat soweit erhitzt, dass Objectträger und Deckglas erweichen, und sie dann in der Mittellinie zwischen beiden Electroden mittelst einer Präparirnadel zusammendrückt, so dass sie dort miteinander verschmelzen, und nun die die Platinelectroden umgebenden Jodsilbermassen durch die Löthstelle vollständig voneinander geschieden sind und hinsichtlich der Electrolyse des Glases selbst als Electroden dienen.[1])

Macht man die Stromintensität genügend gross und kehrt fortwährend die Richtung des Stromes um, so sieht man an den beiden Seiten der Löthstelle im Glase kleine Aushöhlungen entstehen, in welche das geschmolzene Jodsilber sich hineinzieht, und ebenso die aus letzterem sich ausscheidenden Silberdendriten. Letztere wachsen jenseits an der Kathode bis dicht an das Glas vor und ziehen sich an der Anode infolge von Auflösung wieder zurück, doch erscheinen sie nicht schön krystallisirt, wie das reine Silber, sondern schwammig, vielleicht infolge von Aufnahme von Natrium aus dem Glase. Allmählich schreitet die Corrosion des Glases immer weiter vor, an der dünnsten Stelle immer schneller, bis sich schliesslich die Aushöhlungen von beiden Seiten her erreichen, und so das Glas auf electrolytischem Wege durchbohrt ist. Auf ähnliche Weise dürften bei Anwendung hochgespannter Wechselströme, zuweilen auch bei technischen Anlagen nach einiger Zeit Zerstörungen der Isolationen hervorgebracht werden.

Karlsruhe, den 29. August 1889.

1) Als Stromquelle benutzte ich eine Batterie von im Maximum 36 Accumulatoren-Zellen.

V. *Experimentelle Beiträge zur Kenntniss vom electrischen Leitungsvermögen der Flammengase*[1]; *von W. Giese.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 9—11.)

IX. Trennung der Ionen im electrischen Felde.

66) Stellt man neben einer electrisirten Flamme einen Conductor in solcher Entfernung auf, dass er von den Flammengasen nicht direct getroffen werden kann, so wird er dennoch mit der Electricität der Flamme geladen. Die ruhende Luft

1) In meiner älteren Arbeit über die Flammengase (Wied. Ann. 17. p. 1, 236, 519. 1882) ist eine Anzahl Fehler stehen geblieben, da ich leider durch eine weitere Reise verhindert war, selbst die Correcturen zu lesen. Ich benutze diese Gelegenheit, die wesentlichsten derselben zu corrigiren, da in der vorstehenden Fortsetzung dieser Arbeit wiederholt auf die Veröffentlichung vom Jahre 1882 Bezug genommen worden ist. Es ist zu lesen:

P. 7 Zeile 7 des Textes: dk statt dK.
„ 8 „ 7 von unten: ergibt statt gibt.
„ 11 „ 15: Glaskugel statt Gaskugel.
„ 16 „ 2: V statt V_1.
ibid. „ 11 des Textes: f_0 verschwindet an statt f_0 an.
ibid. vorletzte Formel: $-$ statt $+$.
P. 21 Zeile 3 von unten: an statt von.
„ 22 „ 3: für die Gefässe statt für Gefässe.
ibid. „ 23: EK nur von statt EK von.
„ 24 „ 12: der Isolirring statt die Isolirung.
ibid. „ 23. 10000 statt 1000.
P. 27, zweite Tafel, letzte Zahl: 60,1 statt 80,1.
„ 29 Zeile 4 des Textes: i_B statt i_b.
„ 30 „ 3 „ „ : feine statt freie.
„ 32 „ 5 „ „ und Tafel: i_J' statt i_y'.
„ 34 Tafel, dritte Zahl: 100,4 statt 104,4.
„ 38 Zeile 9 des Textes von unten: den ganzen Apparat statt den Apparat.
„ 40 „ 11: 50 statt 9,44.
ibid. Tafel: S-geladen statt G-geladen.
ibid. ibid.: S.-E. statt S2.
P. 41 Tafel: Juni statt Januar.
„ 240 Tafel, Spalte Q, dritte Zahl: 1,12 statt 1,15.
„ 241, im Kopfe der beiden ersten Tafeln: D_4 statt B.
„ 248, Ueberschrift der Tafel: B-geladen statt B'-geladen.
„ 253, Zeile 11 von unten: 90 statt 900.

in der Umgebung der Flamme wird also leitend. Am Schluss meiner ersten Arbeit[1]) über das Leitungsvermögen der Flammengase habe ich diese Erscheinung darauf zurückgeführt, dass Ionen, welche mit der Electricität der Flamme beladen sind, in Richtung der Kraftlinien aus der Flamme in die ruhende Luft übergehen und in ihr weiter wandern, bis sie auf den Conductor treffen und an diesen ihre Electricität abgeben.

Ueber die Eigenschaften der Ionen und die Rolle, welche sie bei jeglicher Art von Electricitätsleitung spielen, habe ich dann vor kurzem eine Abhandlung[2]) veröffentlicht, auf die ich im Folgenden öfters Bezug nehmen werde.

Der Raum in der Umgebung einer electrisirten Flamme hat mit anderen Electricitätsleitern das gemein, dass die Leitung durch Ionen vermittelt wird, während aber in den Electrolyten und Metallen[3]) positive und negative Ionen im allgemeinen in gleicher Anzahl vorhanden sind, finden sich in der Umgebung der Flamme nur Ionen, deren Ladung mit jener der Flamme gleichnamig ist. Denn wäre z. B. die Flamme positiv geladen, so würde das Potential in der Richtung von der Flamme fort abnehmen, also nur positiv geladene Ionen in dieser Richtung wandern können, die negativen aber gegen die Brenneröffnung gedrängt und dort in positive verwandelt werden, soweit sie nicht in der Säule der aufsteigenden Flammengase mechanisch mit fortgeführt werden.

Es besteht nun die Function eines Ions bei dem Ueber-

P. 254, Tafel, erster Theil, dritte Spalte: $D_5 - Z_{10}$ statt $D_5 - K_{10}$. Die Zahlen der Spalten haben dem entsprechend negatives Vorzeichen statt des positiven.
" 255, Zeile 7: nach statt noch.
" 521, Spalte Q der ersten Tafel: die erste Zahl 0,72 ist zu streichen.
ibid. Spalte D_{4-} der 2. Tafel, fünfte Zahl: 335 statt 325.
P. 522 Tafel vom 5. Dec., Spalte $\Delta i / \Delta \varepsilon$, vierte Zahl: 2,03 statt 2,05.
" 530, Zeile 6 von unten: S statt J.
" 536, im 2. u. 3. Theil der Tafel (Kopf): Pt geladen durch statt G geladen durch.
" 537 Zeile 2 des Textes von unten: dennoch statt demnach.
" 538 " 16 " " " " : engsten statt ersten.
" 545 " 18 von unten: R statt B.

1) Giese, Wied. Ann. 17. p. 542. 1882.
2) Giese, Wied. Ann. 37. p. 576. 1889.
3) Giese, l. c. p. 589.

gange der Electricität in eine feste Electrode nach den Ausführungen in meiner letzten Arbeit[1]) darin, dass es beim Zusammenstoss mit einem entgegengesetzt geladenen Ion der Electrode diesem seine Ladung mittheilt und dafür die entgegengesetzt aufnimmt, oder darin, dass es sich mit einem entgegengesetzt geladenen Ion der Electrode zu einem neutralen Molecül vereinigt und dadurch ein gleichnamiges Ion der Electrode überzählig macht. Aus einem Raum, der wie die ruhende Luft in der Umgebung einer positiv geladenen Flamme nur positive Ionen enthält, kann in eine feste Electrode nur positive Electricität übergehen, denn die Molecüle sind nicht electrisirbar, und die positive Ladung des einzelnen Ion ist eine unveränderliche Grösse, welche wohl durch Austausch in eine gleich grosse negative Ladung verwandelt, nicht aber durch Berührung mit festen Körpern beliebig vermehrt oder vermindert werden kann. Der Uebergang von negativer Electricität aus der Luft in die Electrode ist eben nur möglich, wenn negative Ionen in der Luft vorhanden sind, und diese fehlen in der Umgebung einer positiv geladenen Flamme. Wir finden also. dass sich aus der Hypothese, welche ich über das Leitungsvermögen der Flammengasse in meiner ersten Arbeit gemacht habe, und aus den theoretischen Anschauungen, die ich neuerdings entwickelt habe, der Schluss ergibt, dass aus dem Raum in der Umgebung einer positiv geladenen Flamme an eine feste Electrode keine negative Electricität abgegeben werden kann, wenn auch die Electrode positiver als ihre nächste Umgebung ist. Umgekehrt würde es natürlich für eine negativ geladene Flamme sein.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, eine Reihe von Versuchen mitzutheilen, welche diese Folgerungen und damit die ihnen zu Grunde liegenden theoretischen Annahmen durchaus bestätigen.

Betrachtungen, die mit den vorstehenden sehr viel Verwandtes haben, sind von Elster und Geitel angestellt worden.[2]) Doch nehmen sie, soviel ich sehen kann, nicht an, dass die Ladung des einzelnen Ion der absoluten Grösse nach unveränderlich sei. Die Einseitigkeit des Leitungsvermögens wird

1) Giese, Wied. Ann. **37.** p. 588. 605.

2) Elster u. Geitel, Wien. Ber. **97.** 2. Abth. p. 1257. 1888.

aber erst durch diese Annahme verständlich, denn wenn ein positiv geladenes Ion sich in Berührung mit der Electrode noch positiver laden könnte, oder wenn auch nur ungeladene Ionen vorkommen könnten, so wären solche Ionen ja eben so gut wie negativ geladene im Stande, zur Ueberführung negativer Electricität an die Electrode zu dienen.

67) Ich schicke zunächst einige allgemeine Bemerkungen über die bei den Versuchen benutzten Hülfsmittel voraus.

Die Versuche erstreckten sich über den Zeitraum vom November 1887 bis zum Juli dieses Jahres. Bei den ersten Versuchen, die noch im physikalischen Institut der hiesigen Universität ausgeführt wurden, diente ein Quadrantelectrometer vereinfachter Construction von Rich. Voss in Berlin als Messinstrument. Bei den späteren Versuchen vom Juni 1888 an in meinem Privatlaboratorium bediente ich mich anfangs eines Goldblattelectrometers und seit December 1888 eines Thomson'schen absoluten Electrometers von J. White in Glasgow. Da die Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit dieser Apparate sehr verschieden war, so werde ich im Folgenden bei jeder einzelnen Beobachtungsreihe die Empfindlichkeit des benutzten Electrometers angeben.

68) Zur Herstellung von Potentialen von variabler, aber bekannter Grösse benutzte ich einen Stromkreis, bestehend aus zwei Zink-Kohle-Elementen und 10000 S.-E. Widerstand. Fig. 9 zeigt die Anordnung des Ganzen: Der Strom der beiden Elemente *B* geht, je nach der Lage der Wippe *A*, entweder durch die Widerstandsrolle *C* von 10000 S.-E. Widerstand, oder durch den Commutator *D*. Im letzteren Falle wird er weiter durch die beiden Siemens'schen Stöpselrheostaten *E* und *F* von je 10000 S.-E. geleitet, die stets so gestöpselt werden, dass die Summe der eingeschalteten Widerstände 10000 S.-E. ausmacht. Da der Punkt *G* des Kastens *E* zur Erde abgeleitet ist, so ist das Potential im Punkte *H* proportional der Anzahl der zwischen *G* und *H* eingeschalteten S.-E., solange die Stromstärke constant bleibt.

Um das Letztere zu erzielen, bleibt der Strom stets bei unverändertem Widerstand von 10000 S.-E. geschlossen, dabei werden aber die Rollen der Kästen *E* und *F*, wenn der Stromkreis nicht gerade zu den Beobachtungen benutzt wird, durch

die Rolle *C* ersetzt, um die genau justirten Widerstände der Kästen zu schonen. Nachdem ich nämlich den Stromkreis in der geschilderten Weise, aber ohne die Rolle *C*, etwa 3 Jahre lang benutzt hatte, zeigte sich, dass durch den Tag und Nacht andauernden Strom die Justirung der Rollen sehr erheblich beeinträchtigt war: Die beiden Rollen von je 5000 S.-E. z. B., welche anfangs fast genau miteinander übereingestimmt hatten, waren nun um 20,5 S.-E. verschieden.

Die Elemente *B* bestehen aus Zink und Kohle in fünfprocentiger Salmiaklösung. Die Kohle ist hydraulisch aus Kohlen- und Braunsteinstücken gepresst und dann geglüht. Einen merklichen Vorrath an Sauerstoff dürfte hiernach die Kohlenplatte kaum noch enthalten, sie ist aber doch schwerer polarisirbar als Retortenkohle, vermuthlich weil sie poröser ist. Die Elemente[1]) sind oben geschlossen, sodass keine Verdunstung stattfindet. Augenblicklich benutze ich zwei Elemente, die am 28. April 1888 angesetzt worden sind. Sie arbeiten seitdem ununterbrochen, die Lösung ist weder erneuert, noch nachgefüllt worden. Die Zinkplatten haben sich nach und nach mit einer Krystallschicht bedeckt, und daher hat die Stromintensität allmählich etwas abgenommen. Um die Potentialdifferenz von einem Normaldaniell hervorzubringen, mussten zwischen die Punkte *G* und *H* (Fig. 9) geschaltet werden:

am 6. Juni 1888	4221,2 S.-E.		am 23. Februar 1889	4351,2 S.-E.
„ 16. Juni 1888.	4232,5 „		„ 8. Juli 1889	4321 „
„ 18. Januar 1889	4355 „		„ 21. Juli 1889	4316,2 „
„ 29. Januar 1889	4342,5 „		„ 9. August 1889	4311,2 „
„ 17. Februar 1889	4347,7 „			

Wie man sieht, sind die Schwankungen der Stromintensität so gering, dass man die einer S.-E. entsprechende Potentialdifferenz bis auf Bruchtheile eines Procents genau kennt, selbst wenn man eine Vergleichung mit dem Normalelement nur etwa wöchentlich einmal vornimmt.

Der ganze Stromkreis mit allem Zubehör, den ich im Folgenden kurz als Compensator bezeichnen werde, ist auf einem kleinen Isolirtischchen aufgestellt, sodass er bequem an jede beliebige Stelle des Laboratoriums getragen und in

1) Von Keiser & Schmidt in Berlin geliefert.

jede beliebige Apparatcombination eingeschaltet werden kann, ohne dass der Strom auch nur einen Augenblick unterbrochen zu werden braucht.

69) Als Normaldaniells benutze ich noch immer die in meiner Arbeit über Rückstandsbildung beschriebenen Elemente. Die beiden, welche bei der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, und deren Mittelwerth ich als die electromotorische Kraft eines Daniells bezeichne, sind am 25. Februar 1879 und am 27. Februar 1881 zusammengesetzt worden.

70) Die ersten Versuche, um die Einseitigkeit des Leitungsvermögens in der Umgebung einer geladenen Flamme nachzuweisen, stellte ich in der folgenden Form an: In der Axe eines auf Glasfüssen stehenden Weissblechcylinders *S* von 9,93 cm innerem Durchmesser und 64,05 cm Höhe, der sich oben bis zu 5,45 cm verjüngte (Fig. 10), brannte eine 19 bis 23 cm hohe leuchtende Gasflamme *Fl* aus einem Brenner mit kreisrunder Oeffnung von 1 mm Durchmesser. Seitlich war ein Loch von etwa 1 cm Durchmesser in den Cylinder gebohrt und durch dieses ein isolirter, 1 mm dicker Kupferdraht geführt, der im Innern zu einem Ringe *R* von 7,39 cm Durchmesser umgebogen war, sodass er, coaxial mit dem Cylinder aufgestellt, von diesem überall etwa 1,27 cm entfernt war.

Mit diesem Apparat wurden die folgenden Versuche angestellt.

Erster Fall: Wurde die Flamme durch eine Batterie von beispielsweise 30 kleinen Leclanché-Elementen[1]) geladen, während der Cylinder *S* zur Erde abgeleitet und der Ring *R* mit dem Electrometer verbunden war, so lud sich dieses so schnell, dass die Scala sofort verschwand, nachdem *R* und das Electrometer von der Erdleitung gelöst worden waren. Es musste ein Condensator von beträchtlicher Capacität (0,1 Mikrofarad) hinzugeschaltet werden, um die Ablenkungen des Electrometers auf eine messbare Grösse herunterzudrücken.

71) Zweiter Fall: Wurde ausser der Flamme auch der Weissblechschornstein *S* durch die 30 Elemente geladen, so wurde dadurch die Ladung des Ringes und Electrometers bedeutend

1) Die benutzten Elemente sind von der Wied. Ann. 17. p. 21. 1882 beschriebenen Form.

verlangsamt. Sie sank auf $^1/_{10}$ bis $^1/_{30}$ und selbst auf noch geringere Bruchtheile derjenigen, welche auftrat, wenn nur die Flamme geladen wurde.

Verhielte sich die im Schornstein neben der Flamme aufsteigende Luft wie ein gewöhnlicher homogener Leiter, so müsste gerade das Gegentheil stattfinden, die Einströmung in den Ring, der, anfangs wenigstens, das Potential Null besitzt, müsste erheblich zunehmen, wenn ausser der Flamme auch der Schornstein geladen wird, da ja das Potential des Ringes jetzt von dem seiner Umgebung stärker abweicht. Statt dessen finden wir eine beträchtliche Abnahme der Einströmung, weil die Luft im Schornstein nicht an und für sich leitend ist. Vielmehr wandern die leitenden Bestandtheile, die Ionen, aus der Flamme in die Luft nur in dem Maasse hinein, wie ein Potentialgefälle an der Oberfläche der Flamme vorhanden ist, das sie dazu veranlasst.[1]) Dies Potentialgefälle ist offenbar viel stärker, wenn zwischen der Flamme und dem Schornstein die Potentialdifferenz von 30 Elementen besteht, und deshalb ist in diesem Falle das Leitungsvermögen der Luft so viel grösser, dass die Einströmung in den Ring stärker ausfällt, obgleich sein Potential viel weniger von dem seiner Umgebung abweicht, als bei gleichfalls geladenem Schornstein.

72) Dritter Fall: Wurde der Brenner zur Erde abgeleitet, der Schornstein aber durch 30 Elemente geladen, so strömte in den zuvor zur Erde abgeleitet gewesenen Ring nur eine ganz geringe Electricitätsmenge ein, Bruchtheile von einem Tausendstel derjenigen Mengen, die einströmen, wenn die Flamme geladen und der Schornstein abgeleitet ist.

Hier tritt also die Einseitigkeit des Leitungsvermögens deutlich in die Erscheinung: das Leitungsvermögen der aufsteigenden Luft muss ungefähr das gleiche sein, wenn die Flamme positiv geladen, der Schornstein abgeleitet ist, und wenn die Flamme abgeleitet, der Schornstein negativ geladen ist. Den-

1) Dass auch durch Diffusion Ionen in die Luft neben der Flamme gelangen können, soll nicht in Abrede gestellt werden. Es würde das aber sehr langsam von statten gehen, würde sich auch auf positive und negative Ionen in gleicher Weise erstrecken, und diese würden sich zum grossen Theil alsbald zu neutralen Molecülen vereinigen, also electrisch unwirksam werden.

noch ist die Einströmung in den Ring sehr verschieden, im ersten Falle ladet er sich sehr stark positiv, im zweiten Falle, trotz des dicht anliegenden negativ geladenen Schornsteins, kaum merklich negativ. Die Erklärung ist in dem Umstande zu suchen, dass in beiden Fällen fast nur positive Ionen vorhanden sind, die an den Ring keine negative Electricität abgeben können, mag er auch noch so positiv gegen seine Umgebung sein.

Zugleich zeigen aber die Versuche, dass einzelne negative Ionen dennoch bis an den Ring gelangen. Dafür sind zwei Ursachen denkbar: Einmal könnten einzelne besonders begünstigte negative Ionen durch Diffusion bis an Stellen gelangen, von denen aus das Potentialgefälle ihre weitere Wanderung gegen den Ring hin begünstigt. Soweit sie nicht unterwegs zu neutralen Molecülen gebunden werden, könnten sie dann an den Ring gelangen und ihn negativ laden. Zweitens ist, wenn Flammen im Zimmer brennen, überhaupt die ganze Luft mit Ionen beiderlei Vorzeichens geschwängert.[1]) Sie besitzt daher an und für sich ein gewisses Leitungsvermögen, das neben dem durch directe Wanderung der Ionen von der Flamme zum Schornstein erzeugten bestehen kann.

73) Ich theile zur Erläuterung des Vorstehenden einige Versuche ausführlicher mit. In allen anzuführenden Fällen ist in der Weise beobachtet worden, dass der mit dem Electrometer verbundene Ring im allgemeinen zur Erde abgeleitet war und nur für eine bestimmte Zeit mit dem Electrometer zusammen isolirt wurde. Am Schluss der Zeit (1 bis 3 Minuten) wurde die angesammelte Ladung am Electrometer abgelesen. Da sie in allen Fällen klein gegen die zur Ladung der anderen Apparattheile benutzten electromotorischen Kräfte blieb, so können die mitgetheilten Zahlen als ein angenähertes Maass für die Einströmung in den zur Erde abgeleiteten Ring dienen.

2. December 1887. Es wurde abwechselnd *Fl* (Flamme) geladen, *S* (Schornstein) abgeleitet, oder *S* geladen, *Fl* abgeleitet. Die Ladung erfolgte durch eine Batterie von 56 kleinen Elementen = 61,76 Dan. In den Rubriken „*Fl* geladen“ und

1) Giese, Wied. Ann. 17. p. 530. 1882.

„*S* geladen“ sind in Compensatoreinheiten *E* die Potentiale verzeichnet, bis zu denen sich das mit *R* (Ring) und einem Glimmercondensator $M_{0,1}$ von 0,1 Mikrofarad Capacität verbundene Electrometer je in einer Minute lud oder geladen haben würde. Wenn *S* geladen wurde, war nämlich die Einströmung so gering, dass ich $M_{0,1}$ entfernen musste, um messbare Ablenkungen zu erhalten. Die für diesen Fall mitgetheilten Zahlen sind aus den wirklich beobachteten Potentialen durch Multiplication mit dem Verhältniss (0,001 152) der in Betracht kommenden Capacitäten gebildet. Auch wurde, wenn *S* geladen war, erst nach 3 Minuten die am Electrometer erzeugte Ladung abgelesen und dann durch Division mit 3 auf 1 Minute reducirt.

Empfindlichkeit 1 Scalentheil = 56,5 E.

1 Daniell = 4216,5 E.

Negative Ladung			Positive Ladung		
Fl geladen	*S* geladen	*Q*	*Fl* geladen	*S* geladen	*Q*
−1669 E.	−0.221 E.	0,000 132	+1350 E.	+0,255 E.	0,000 189
1635	346	212	1402	170	121
1578	247	157	1327	310	234
1589	277	174	1390	220	158
1623	373	230	1367	190	139
	Mittel	0,000 181		Mittel	0,000 168

Unter *Q* sind die Quotienten der Einströmung bei geladener Flamme und bei geladenem Schornstein aufgeführt. Für geringere electromotorische Kräfte, als die hier zur Ladung benutzten, wurden die Quotienten *Q* etwas grösser gefunden, z. B. gleich $0{,}0_3355$ bei 30 Elementen. Die Einseitigkeit scheint also um so ausgeprägter aufzutreten, je grössere Ladungen der Flamme oder dem Schornstein mitgetheilt werden.

2. December 1887. Die Flamme wurde stets durch die 56 Elemente geladen, *S* abwechselnd zur Erde abgeleitet oder gleichfalls geladen. Im zweiten Falle wurde mit dem Electrometer ein Glimmercondensator $M_{0,01}$ von 0,01 Mikrofarad verbunden, im ersten $M_{0,1}$. Die Zahlen der Tafel sind auf das Leitersystem Electrometer + R + $M_{0,1}$ und 1 Minute Ladungsdauer reducirt. Das Verhältniss der Capacitäten war hier Electrometer + R + $M_{0,01}$ = 0,1007 (Electrometer + R + $M_{0,1}$)

1 Scalentheil = 58,2 E.

Negative Ladung			Positive Ladung		
S-Erde	S geladen	Q	S-Erde	S geladen	Q
−1624	−123	0,0757	+1469	+46	0,0313
1589	105	661	1464	44	301
1583	139	878	1435	48	334
1664	126	757	1455	55	378
1583	137	865	1444	50	346
	Mittel	0,0784		Mittel	0,0334

Nach anderen Versuchsreihen fällt Q noch kleiner aus, wenn kleinere electromotorische Kräfte benutzt werden, um die Flamme und den Schornstein zu laden.

74) Wenn der Schornstein abgeleitet, und die Flamme durch Batterien von verschiedener electromotorischer Kraft geladen wird, so wächst die Einströmung in den Ring sehr viel schneller, als die zur Ladung der Flamme benutzten electromotorischen Kräfte, wie z. B. die folgende Beobachtungsreihe zeigt.

4. December 1887. S abgeleitet, Fl abwechselnd durch 30 und 56 Elemente geladen. Electromotorische Kraft der beiden Batterien 35,955 und 61,725 Daniells, Quotient 1,717. Die in der Tafel aufgeführten Ladungen nahm das Electrometer je nach einer Minute an, wenn es mit einem Glimmercondensator von 0,02 Mikrofarad verbunden war.

1 Scalentheil = 52,9 E.; 1 Daniell = 4221 E.

Flamme positiv geladen			Flamme negativ geladen		
30 Elem.	56 Elem.	Q	30 Elem.	56 Elem.	Q
+2398 E.	+7646 E.	3,188	−3234 E.	−9668 E.	2,989
2425	7867	244	3216	9726	3,024
2293	7883	438	3179	9757	3,069
2452	7954	244	3179	10092	3,175
2311	7896	417	3329	9928	2,982
	Mittel	3,306		Mittel	3,048

Man sieht, dass der Quotient Q der Einströmungen sehr viel grösser ist, als jener der electromotorischen Kräfte. Bei einer anderen Versuchsreihe, bei der die Flamme abwechselnd durch 10 und 30 Elemente geladen wurde, und das Verhältniss der electromotorischen Kräfte gleich 3,024 war, fand ich

bei positiver Ladung der Flamme $Q = 42{,}3$ und bei negativer gar $Q = 148{,}4$.

Andere Beobachtungsreihen habe ich nach der in meiner ersten Arbeit über die Flammengase befolgten Methode[1]) unter Benutzung von Glaswiderständen angestellt. Sie bestätigen durchaus das, was aus den bisher angeführten Reihen zu entnehmen ist; ich theile sie daher hier nicht erst mit.

75) Wir sahen in § 72, dass in den auf dem Potential Null gehaltenen Ring, wenn die Flamme zur Erde abgeleitet und der Schornstein geladen ist, so gut wie gar keine Electricität einströmt. Es wurde daraus gefolgert, dass das Leitungsvermögen der Luft im Schornstein ein einseitiges sei. Gegen diesen Schluss kann eingewendet werden, dass die Thatsache sich auch erklären liesse, wenn man annähme, dass das Potential in dem Raume zwischen Flamme und Schornstein, wenn der Ring nicht vorhanden wäre, in der Weise verliefe, dass es sich von der Flamme gegen den Schornstein hin anfangs, bis in die Nähe des Ringes, sehr wenig änderte, und dass der Abfall der Function erst unmittelbar an der Wand des Schornsteins stattfände. Dann würde in unserem Versuche die Einströmung in den Ring vom Potential Null nur deshalb so gering ausfallen, weil sein Potential sich ausserordentlich wenig von dem natürlichen[2]) seiner Umgebung unterscheidet. Nun ist freilich ein solcher Verlauf der Potentialfunction ausserordentlich unwahrscheinlich, denn er würde die Anhäufung starker Electricitätsmengen in unmittelbarster Nachbarschaft des Schornsteins und andererseits vollständiges Fehlen freier Electricität in dem ganzen übrigen Raum erfordern. Immerhin aber schien es nöthig, die Frage einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

76) Ich schaltete zwischen den Schornstein und die Flamme eine Batterie von 100 kleinen Leclanché-Elementen und bestimmte in der üblichen Weise die Einströmung in den mit dem Electrometer verbundenen, zuvor zur Erde abgeleiteten Ring,

1) Giese, Wied. Ann. 17. p. 19. 1882.

2) Als natürliches Potential bezeichne ich dasjenige, das für einen Punkt im Inneren des Schornsteines gelten würde, wenn der Ring nicht vorhanden oder doch nicht künstlich auf ein willkürliches Potential gebracht wäre.

während irgend ein bestimmter Punkt im Inneren der Batterie mit der Erde verbunden wurde. Die Stärke der Einströmung hängt natürlich davon ab, welcher Punkt der Batterie abgeleitet ist: Wird z. B. der Kupferpol mit der Flamme, der Zinkpol mit dem Schornstein verbunden, so wissen wir nach den oben mitgetheilten Versuchen bereits, dass der Ring sich sehr stark positiv laden müsste, wenn der Zinkpol abgeleitet würde, sehr schwach negativ aber, wenn der Kupferpol mit der Erde verbunden wäre. Verlegt man nun die Ableitungsstelle, von letzterem Pole angefangen, schrittweise um je 10 Elemente weiter gegen den Zinkpol hin, so wird das natürliche Potential um den Ring, der seinerseits stets das Potential Null behält, mit jedem Schritt um den Betrag von 10 Elementen positiver, die Potentialdifferenz zwischen ihm und seiner nächsten Umgebung ändert sich also um bekannte Beträge. Wäre das Leitungsvermögen der Luft von gewöhnlicher Art, d. h. beidseitig, so müssten gleichen Aenderungen dieser Potentialdifferenz auch gleiche Aenderungen der Einströmung in den Ring entsprechen; zum mindesten näherungsweise. Denn es ist zu berücksichtigen, dass, wie wir schon wissen (§ 71), das Leitungsvermögen vom Potentialgefälle in der Umgebung der Flamme abhängt, und dass daher auch der Potentialunterschied zwischen Flamme und Ring einen gewissen Einfluss auf das Leitungsvermögen haben muss. Doch kann dieser Einfluss nur gering sein, solange die Potentialdifferenz zwischen Schornstein und Flamme ungeändert bleibt.

Ganz anders wird sich die Sache verhalten, wenn die behauptete Einseitigkeit des Leitungsvermögens besteht: Dann wird die Einströmung in den Ring so lange sehr gering bleiben, als sein Potential zwischen dem der Flamme und dem natürlichen seiner nächsten Umgebung liegt, und solange diese Bedingung erfüllt bleibt, werden Aenderungen in der abgeleiteten Stelle der Batterie auch nur geringe Aenderungen in der Einströmung hervorrufen. Sobald aber das Potential des Ringes zwischen dem seiner Umgebung und dem des Schornsteins liegt, d. h. sobald das Potential ein solches geworden ist, dass es Einströmung jener Electricität verlangt, mit der die Ionen beladen sind, wird eine lebhafte Electricitätsaufnahme stattfinden müssen, und diese wird im grossen und

ganzen proportional den Aenderungen des Potentials verlaufen.

77) Danach haben wir also ganz verschiedenen Verlauf der Einströmung beim Vorschieben des abgeleiteten Punktes in der Batterie von dem mit der Flamme verbundenen Pol zum anderen zu erwarten, je nachdem das Leitungsvermögen einseitig oder beidseitig ist. Der Versuch entscheidet durchaus zu Gunsten der einseitigen Leitung. Ich führe eine Beobachtungsreihe an.

1. October 1888. Alle Beobachtungen sind auf 1 Minute Ladungsdauer und auf das System Electrometer $+R+M_{0,01}$ reducirt. Goldblattelectrometer, 1 Scalentheil $= 827\,E$; electromotorische Kraft der Batterie $= 483\,650\,E$.

S-Zinkpol, *Fl*-Kupferpol		*S*-Kupferpol, *Fl*-Zinkpol	
Fl − *R*	*J*	*Fl* − *R*	*J*
0 Ell.	−50 *E*	0 Ell.	−17 *E*
+50	+33	−50	66
60	1468	60	1633
70	7195	70	7401
80	18318	80	19228
90	30764	90	33907
100	45361	100	51191

Unter *Fl* − *R* sind die Potentialdifferenzen zwischen der Flamme und dem Ringe, unter *J* die Ladungen des Electrometers aufgeführt. Man sieht, dass die Einströmung sehr gering bleibt, solange zwischen die Flamme und den Ring weniger als 50 Elemente geschaltet sind, dass sie erst bei 60 Elementen merklich zunimmt, und dass erst bei mehr als 70 Elementen angenähert Proportionalität zwischen den Aenderungen des Potentials und der Einströmung eintritt.

In Fig. 11 sind die Potentialdifferenzen *Fl* − *R* als Abscissen, die beobachteten Einströmungen als Ordinaten aufgetragen. Um die beiden Curven besser auseinander halten zu können, sind die Ordinaten derjenigen für negative Ladung der Flamme überall um 10000 *E* vergrössert dargestellt.

Was den mittleren, stärker gekrümmten Theil der Curven betrifft, so dürfte ihr Verlauf an dieser Stelle wohl folgendermassen zu erklären sein: Die Flamme in dem engen Schornstein brennt nicht ruhig, sie flackert ein wenig hin und her,

und demgemäss ist auch das Potential im Inneren des Schornsteins nie völlig constant. Ist nun z. B. die Flamme positiv geladen und der Schornstein negativ, der Ring aber nahezu auf dem Potential seiner Umgebung, so nimmt er, eben weil die Leitung einseitig ist, verhältnissmässig leicht positive Electricität auf, wenn auch nur ein einzelner Punkt für kurze Zeit negativ gegen seine Umgebung ist. Er kann aber die einmal erhaltene positive Electricität nachher nur sehr schwer wieder abgeben, wenn er auch lange Zeit positiv gegen seine Umgebung ist. So kommt es, dass der horizontale und der schnell ansteigende Zweig der Curven nicht plötzlich ineinander übergehen, sondern durch ein stärker gekrümmtes Stück verbunden sind, für welches der Ring noch Ladungen vom Vorzeichen der Flamme aufnimmt, die aber nicht mehr seiner mittleren Abweichung vom Potential der Umgebung entspringen, sondern zufälligen und schnell vorübergehenden Abweichungen einzelner Theile des Ringes.

Die Curven weisen, wenn man ihren Verlauf in dieser Art interpretirt, darauf hin, dass das mittlere natürliche Potential am Orte des Ringes etwa um 60—70 Elemente von dem der Flamme verschieden ist.

78) Um eine genauere Bestimmung des natürlichen Potentials am Orte des Ringes zu erhalten, wurde ein Tropfapparat angewendet. Nachdem der Ring entfernt war, wurde durch die Oeffnung im Schornstein eine horizontale gläserne Capillarröhre eingeführt, die an ihrem Ende vertical umgebogen war. Aus ihrer Oeffnung floss ein Strahl einprocentiger Zinkvitriollösung senkrecht herab, der 27 mm unter dem horizontalen Theil der Röhre in Tropfen zerfiel. In das Becherglas, aus dem die Zinkvitriollösung der Röhre zufloss, tauchte eine Zinkelectrode, die mit dem Electrometer verbunden war. Es wurde nun, wie bei den Versuchen des vorigen Paragraphen, eine Batterie zwischen den Schornstein und die Flamme geschaltet und der Punkt der Batterie aufgesucht, der abgeleitet werden musste, damit der Tropfapparat das Potential Null anzeigte.

Zunächst ergab sich, dass das Potential des Ortes, wo der Strahl in Tropfen zerfällt, sehr inconstant ist, wie das auch schon oben angenommen werden musste. Von einer

festen Einstellung des Electrometers war nicht die Rede. Es wurde deshalb ein Glimmercondensator von 0,01 Mikrofarad zum Electrometer geschaltet und die Grösse der Ladung bestimmt, die das so gebildete System von Leitern durch den Tropfapparat je in einer Minute aufnahm, wenn ein bestimmter Punkt der Batterie zur Erde abgeleitet wurde. Dieser Punkt wurde so gewählt, dass einmal eine positive, dann eine negative Ladung im Electrometer angesammelt wurde, und daraus durch Interpolation der Punkt berechnet, für den das Potential Null geblieben sein würde.

So wurden die folgenden Zahlen ermittelt:

Strahl-Ende 25 mm über der Brenneröffnung, 10 mm von der Schornsteinwandung entfernt. Das Potential des Tropfapparates ist Null, wenn geladen wird:

Fl	durch	+33,1	oder	−32,3	Elemente,
S	„	− 6,9		+ 7,7	
		zusammen 40 Elemente.			

Strahl-Ende 75 mm über der Brenneröffnung, 10 mm vom Schornstein entfernt. Das Potential ist Null, wenn geladen wird:

Fl durch	+31,6	−29,8	+46,5	−45,1	+76,6	−74,5	Elemente,
S „	− 8,4	+10,2	−13,5	+14,9	−23,4	+25,5	„
zusammen	40		60		100		„

Strahl-Ende 75 mm über der Brenneröffnung, 13 mm vom Schornstein entfernt. Das Potential ist Null, wenn geladen wird:

Fl durch	+27,3	−25,1	+39,2	−37,4	+62,8	−62,6	Elemente,
S „	−12,7	+14,9	−20,8	+22,6	−37,2	+37,4	„
zusammen	40		60		100		„

Die electromotorische Kraft der benutzten Batterien war bei den beiden ersten Gruppen gleich 45,09 Dan.; 67,48 D.; 111,76 D.; bei der letzten Gruppe gleich 45,20 D.; 67,45 D. und 111,82 D.

Bei den Versuchen des vorigen Paragraphen lag der Ring 72 mm über der Brenneröffnung und hatte 12,7 mm Abstand von der Schornsteinwand, seine Lage war nahezu dieselbe, wie die des Strahlendes in der letzten Beobachtungsreihe. Dem entsprechend finden wir auch die Potentialdifferenz zwischen der Flamme und dem Strahl-Ende innerhalb der Grenzen lie-

gend, welche sich aus den Versuchen des vorigen Paragraphen dafür ergeben hatten.

Jedenfalls beweisen beide Versuchsarten übereinstimmend, dass zwischen dem Orte des Ringes und der Flamme eine erhebliche Potentialdifferenz besteht, wenn eine solche zwischen der Flamme und dem Schornstein künstlich erzeugt wird.

79) Hiernach lässt sich der § 75 besprochene Einwand gegen die ursprüngliche Versuchsanordnung nicht aufrecht erhalten. Um aber ganz sicher zu gehen, habe ich schliesslich den Versuch noch in einer Weise abgeändert, gegen die ein ähnlicher Einwand überhaupt nicht mehr erhoben werden kann. An Stelle des Schornsteins setzte ich einen Cylinder A aus Drahtgeweben von 10 cm Durchmesser und 48,6 cm Höhe. Der Drahtring R, für den die Einströmung untersucht werden sollte, lag jetzt ausserhalb des Cylinders, diesen umfassend, er hatte 12 cm Durchmesser. Die Flamme brannte in der Axe des Cylinders, der Ring war meist in einer solchen Höhe angebracht, dass er etwa mit der Mitte der Flamme abschnitt.

Bei dieser Anordnung kann das Potential des Ringes auf die Flamme und das der Flamme auf den Ring keine Wirkung mehr ausüben, da ja zwischen beiden der Gewebecylinder als Schirm steht. Sein Gewebe war aus 0,4 mm dickem Draht gefertigt, die einzelnen Drähte hatten, von Axe zu Axe gemessen, 1,41 mm Abstand. Die lichte Weite der quadratischen Maschen betrug also etwa 1 mm.

Es ergab sich nun, dass an dem zuvor zur Erde abgeleiteten Ringe eine starke Einströmung vom Vorzeichen der Flamme auftritt, wenn diese geladen wird, und zugleich das Potential des Cylinders A zwischen dem des Ringes und dem der Flamme liegt, d. h. wenn von der Flamme bis zum Ringe hin das Potentialgefälle überall gleiche Richtung hat, dass aber die Einströmung verschwindet oder wenigstens sehr gering wird, wenn das Potential des Cylinders nicht mehr zwischen dem des Ringes und dem der Flamme liegt, d. h. wenn das von innen nach aussen gerechnete Potentialgefälle bei A sein Vorzeichen wechselt oder an irgend einer Stelle Null ist.

80) Das ist nun genau, was nach den entwickelten theoretischen Anschauungen erwartet werden muss. Sind z. B. der Cylinder A und die Flamme positiv geladen, die Flamme aber

stärker, so wandern die positiven Ionen, und nur diese[1]), von der Flamme zu niedrigeren Potentialen; sie gelangen so zunächst bis nach *A*, auch bis in die Maschen des Gewebes, und von dort, weil nach aussen hin das Potential weiter fällt, weiter bis an den Ring, an dem sie die der Nachbarschaft des positiv geladenen Gewebecylinders entsprechende Einströmung positiver Electricität vermitteln.

Wird aber z. B. nur *A* positiv geladen, die Flamme zur Erde abgeleitet, so werden von dieser nur die negativen Ionen nach *A* wandern. Hier angelangt, finden sie sich an einer Stelle, an der das Potential einen Maximalwerth hat, an der sie also festgehalten werden. Electrische Kräfte, die sie weiter nach aussen führten, sind nicht vorhanden, im Gegentheil, soweit etwa das eine oder andere Ion auf die Aussenseite von *A* gelangen sollte, würde es sofort in den Bereich von Kräften treten, die es nach *A* zurückzuführen streben. Die weitere Wanderung nach aussen könnte nur von positiven Ionen angetreten werden, und diese fehlen eben in der Umgebung von *A*, wie in dem ganzen Raume zwischen *A* und der Flamme. Es gelangen also überhaupt keine Ionen bis nach *R*, und darum kann sich am Ringe die der Nachbarschaft des positiv geladenen Cylinders entsprechende Einströmung nicht zeigen.

Ganz allgemein: Wenn das Potentialgefälle, von innen nach aussen gerechnet, bei *A* sein Zeichen wechselt, können keine Ionen in den Raum ausserhalb von *A* gelangen, es kann hier also kein Leitungsvermögen auftreten.

81) Ich führe einige Versuchsreihen an. Bei allen war zu dem Ringe und dem Electrometer noch der Condensator $M_{0,01}$ geschaltet; die Ladungsdauer betrug meist eine Minute oder wurde auf diese Zeit reducirt. Die unter *J* aufgeführten Zahlen bedeuten die in einer Minute durch die Einströmung erzeugten Potentiale. Die Brenneröffnung lag 100 mm, der Ring 205 mm höher als die Unterkante von *A*.

21. Januar 1889. *A* durch 50 Elemente, *Fl* durch 0 bis 100 Elemente geladen. *Fl*—*A* und *A*—*R* bedeuten die Potentialdifferenzen zwischen der Flamme und *A*, resp. zwischen *A* und dem Ringe.

1) Sofern wir die Diffusion ausser Betracht lassen.

1 Scalentheil = 18,66 E. 1 Dan. = 4358 E.

Fl — A	*A — R*	*J*	*Fl — A*	*A — R*	*J*
−55,8 Dan.	−55,4 Dan.	−3611 E.	+55,4 Dan.	+55,8 Dan.	+2738 E.
33,5	„	1333	33,1	„	897
11,1	„	171	11,0	„	5
0,0	„	2	0,0	„	3
+55,4	„	3	−55,8	„	4

Nun wurde weiter *Fl* durch 50, *A* durch 0 bis 100 Elemente geladen.

Fl — A	*A — R*	*J*	*Fl — A*	*A — R*	*J*
−55,4 Dan.	0,0 Dan.	0 E.	−55,4 Dan.	+111,2 Dan.	+6 E.
33,1	−22,3	−479	0,0	55,8	2
11,0	44,4	113	+11,1	44,7	4
0,0	55,4	2	33,5	22,3	301
+55,8	111,2	6	55,8	0,0	0

Bei allen Beobachtungen der ersten Reihe haben wir dieselbe Potentialdifferenz zwischen *A* und *R*, die Einströmung fällt aber sehr verschieden, je nach dem Potential der Flamme aus; sie besteht nur, soweit das Potentialgefälle innerhalb und ausserhalb von *A* das gleiche Vorzeichen hat. Ist *Fl* — *A* gleich Null oder von entgegengesetztem Vorzeichen wie *A* — *R*, so verschwindet die Einströmung fast vollständig. Umgekehrt ist beim letzten Versuche der ersten Halbreihe und beim ersten der zweiten die Potentialdifferenz *Fl* — *A* = +55,4 Dan. die gleiche, auch *A* — *R* ist dem absoluten Betrage nach in beiden Fällen fast gleich und nur dem Vorzeichen nach unterschieden, dennoch fällt die Einströmung sehr verschieden aus. In dem Falle, wo *Fl* — *A* und *A* — *R* gleiches Vorzeichen haben, finden wir eine kräftige positive Einströmung in den Ring, es sind also positive Ionen in reichlicher Menge um *A* und zwischen *A* und *R* vorhanden. Im anderen Falle, wo die Potentialdifferenzen entgegengesetztes Vorzeichen haben, verschwindet die Einströmung, die jetzt negativ sein müsste, so gut wie ganz, es fehlen also der Luft um *A* diejenigen Bestandtheile, die fähig wären, negative Electricität an einen festen Körper zu übertragen, d. h. die negativen Ionen.

Die gleichen Folgerungen lassen sich an die zweite Beobachtungsreihe knüpfen.

Um zu zeigen, wie die Electricitätseinströmung in den Ring verläuft, wenn die Potentialdifferenz zwischen ihm und der Flamme constant ist, *A* aber verschiedene, in dem Zwischengebiet liegende Potentiale hat, führe ich noch die folgende Beobachtungsreihe an.

22. Januar 1889. *Fl* stets durch 100 Elemente geladen.
1 Scalentheil = 18,66 E. 1 Dan. = 4359 E.

Fl – *A*	*A* – *R*	*J*	*Fl* – *A*	*A* – *R*	*J*
–111,1 Dan.	0,0 Dan.	– 1 E.	0,0 Dan.	+111,1 Dan.	+ 4 E.
88,8	–22,3	3476	+22,3	88,8	514
66,7	44,4	4162	44,4	66,7	1862
55,7	55,4	3531	55,4	55,7	2575
44,7	66,4	2397	66,4	44,7	3122
22,2	88,9	828	88,9	22,2	2574
0,0	111,1	6	111,1	0,0	3

Es ist zu den in diesem Paragraphen angeführten Beobachtungen noch zu bemerken, dass bei ihnen besondere Vorkehrungen getroffen waren, um den Ring gegen Influenzwirkungen der electrisirten Gase, welche über dem Apparate aufstiegen und sich im Zimmer vertheilten, zu schützen. Erstens wurde diesen Gasen ihre Electricität möglichst entzogen, indem über *A* ein zur Erde abgeleitetes, ringförmig gebogenes Messingrohr aufgestellt wurde, aus dem 12 Gasflämmchen brannten. Zweitens wurde der ganze Apparat mit Ausnahme des eben erwähnten Messingrohres in ein zur Erde abgeleitetes Gehäuse von Drahtgewebe eingeschlossen, das 30 cm breit, 70 cm lang und 65 cm hoch war. Bei den im Folgenden sogleich anzuführenden Versuchen waren diese Vorsichtsmaassregeln noch nicht angewendet.

82) Die Versuchsreihen des vorigen Paragraphen zeigen, dass die Einströmung in den Ring so gut wie ganz verschwindet, wenn zwischen dem Ringe und *A* oder zwischen *A* und der Flamme keine Potentialdifferenz besteht, weil in diesem Falle keine electrischen Kräfte vorhanden sind, um die Ionen durch den Raum zwischen *A* und dem Ringe oder zwischen der Flamme und *A* zu führen. Es gelangen in jedem dieser Fälle nur so viele Ionen an den Ring, als dahin durch Diffusion oder durch die allgemeine Luftbewegung im Zimmer geführt werden. Im Gegensatze zu diesem, wie die Versuche

zeigen, sehr unbedeutenden Rest von Leitung, der durch mechanische Vorgänge vermittelt wird, werde ich als unmittelbare Leitung oder Einströmung diejenige bezeichnen, welche durch die direct unter Einwirkung des Potentialgefälles von der Flamme zum Ringe gewanderten Ionen verursacht wird.

Eine nähere Untersuchung ergibt nun, dass die unmittelbare Einströmung in den Ring erst beginnt, wenn die Potentialdifferenz zwischen der Flamme und *A* eine gewisse untere Grenze überschreitet. Es verräth sich das schon in den beiden Beobachtungsreihen vom 21. Januar 1889, bei denen die Einströmung für die Potentialdifferenz *Fl* — *A* = + 11 Dan. (d. h. 10 Elemente) fast Null war, obgleich *A* — *R* sehr beträchtliche positive Werthe hatte.

Die folgende Versuchsreihe veranschaulicht dies noch besser. Bei ihr war an Stelle des Ringes ein Cylinder *B* von Drahtgewebe gesetzt, 12 cm im Durchmesser und 16,7 cm hoch. Seine Unterkante lag 12,7 cm höher, die Brenneröffnung 9,2 cm höher, als die Unterkante des Gewebscylinders *A*.

16. October 1888. Die Ladungen *J* sind auf eine Minute reducirt, es war kein Condensator zum Electrometer geschaltet. Goldblattelectrometer: 1 Scalentheil = 619 E.

A — *B* = + 60 Elemente		*A* — *B* = — 60 Elemente	
Fl — *A*	*J*	*Fl* — *A*	*J*
—20 Elemente	+3250 E.	+20 Elemente	—3188 E.
0	3621	0	3621
+ 2	3497	— 2	3745
4	3621	4	4364
6	3590	6	13247
8	4766	8	56081
10	15877		
12	67595		

Man sieht, wie die Einströmung bis zu Potentialdifferenzen *Fl* — *A* von + 8 und — 4 Elementen sehr schwach und fast genau so gross, wie für die Potentialdifferenz Null bleibt, dass also hier keine directe Einwirkung des Potentials der Flamme auf die Vorgänge bei *B* vorhanden ist, dass dagegen die unmittelbare Leitung plötzlich zwischen Potentialdifferenzen von +8 und +10 oder —4 und —6 Elementen einsetzt.

83) Weiter ergab sich, dass die kleinste Potentialdifferenz, welche zwischen der Flamme und *A* bestehen muss, um

die unmittelbare Leitung zu erzeugen, desto grösser wird, je niedriger der Ring gestellt ist. Bei der folgenden Beobachtungsreihe bedeutet J die Einströmung in einen niedrigen Blechcylinder C von 2,5 cm Höhe und 12 cm Durchmesser, der A umgab und so angebracht war, dass seine Höhe leicht verändert werden konnte. H bedeutet den Höhenunterschied zwischen der Unterkante des Ringes und der Brenneröffnung.

22. October 1888. Es ist kein Condensator zum Electrometer geschaltet. Goldblattelectrometer, 1 Scalentheil =490 E.

	$A-C=+80$ Elemente		$A-C=-80$ Elemente	
	$Fl-A$	J	$Fl-A$	J
$H=0$ cm	+14 Elem.	+2744	−10 Elem.	−3871
	15	3969	11	5194
	16	5831		
4 cm	+11	+3381	− 7	−2597
	12	3773	8	8600
	13	9408	9	17493
8 cm	+10	+4459	− 6	−2499
	11	10094	7	8011
12 cm	+ 9	+4508	− 5	−3479
	10	9898	6	6664
16 cm	+ 8	+3626	− 4	−2303
	9	10192	5	7276
22 cm	+ 7	+3528	− 4	−3185
	+ 8	10780	5	11662
30 cm	+ 5	+2254		
	6	1911	− 4	−3185
	7	4165	5	11172
	8	10192		

Daraus würden sich etwa die folgenden Potentialdifferenzen für den Eintritt der unmittelbaren Leitung ergeben:

H	Fl positiv.	Fl negativ.
0 cm	+16 Elemente	−11 Elemente
4	12,5	7,5
8	10,5	6,5
12	9,5	5,5
16	8,5	4,5
22	7,5	4,5
30	7	4,5

Wurde der Ring noch höher als 30 cm über der Brenneröffnung aufgestellt, so bekamen die Einströmungserscheinungen einen unregelmässigen Charakter, vermuthlich weil in dieser Höhe die Säule der aufsteigenden Gase schon anfängt, sich in

Wirbel aufzulösen. Lag der Ring unterhalb der Brenneröffnung, so liess sich eine scharfe Grenze für das Einsetzen der unmittelbaren Leitung nicht mehr erkennen, auch hier wurden die Erscheinungen unregelmässiger als in dem Gebiet zwischen $H = 0$ und $H = 30$ cm.

84) Die Luft wird durch die Flamme, wie durch jeden Gas- oder Flüssigkeitsstrahl angesogen, sie strömt der Flamme von allen Seiten durch die Maschen des Gewebecylinders zu und vereinigt sich mit ihr in dessen Axe zu einer aufsteigenden Gassäule, deren Durchmesser nach oben hin mehr und mehr zunimmt. Die Luft zwischen der aufsteigenden Säule und A bewegt sich also gerade entgegengesetzt, wie die nach A wandernden Ionen, diese werden daher erst dann nach A gelangen können, wenn die electrischen Kräfte ausreichend sind, ihnen für ruhende Luft eine mittlere Geschwindigkeit in der Richtung von der Flamme fort mitzutheilen, welche jene der zufliessenden Luft eben übersteigt. Wie gross die hierzu erforderlichen Potentialdifferenzen sind, zeigen die eben angeführten Beobachtungen.

Dass diese Potentialdifferenzen in höheren Lagen kleiner sind, dürfte einen doppelten Grund haben. Erstens vermindert sich nach oben hin die ansaugende Kraft der Flamme, so dass die Luft hier langsamer zufliesst, zweitens aber ist die ganze aufsteigende Luftsäule mit der Electricität der Flamme geladen, das Potentialgefälle wird also in der Luftschicht zwischen der Säule und dem Cylinder A dort am grössten sein, wo die Säule am dicksten ist, d. h. oben.

85) Die mitgetheilten Thatsachen werfen ein neues Licht auf einen Punkt meiner ersten Arbeit, der bisher nicht in befriedigender Weise aufgeklärt werden konnte. Durch Versuche wies ich damals nach, dass im allgemeinen das Leitungsvermögen der Flammengase durch den Vorgang der Stromleitung selbst vermindert werde, zugleich musste ich aber auch einen Fall anführen, in dem das Entgegengesetzte[1]) eintrat. Im Innern eines geräumigen Blechcylinders, der oben mit einem Deckel von Drahtgewebe versehen war, so dass die Flammen-

1) Giese, Wied. Ann. 17. p. 524. 1882.

gase durch dieses hindurchstreichen konnten, brannte eine Bunsenflamme. Etwa 40 cm über dem Gewebedeckel wurde das Leitungsvermögen der aufsteigenden Gase untersucht. Dazu stellte ich zwei weitere Gewebedeckel einander gegenüber und bestimmte die Electricitätsaufnahme durch den unteren von ihnen, wenn der obere geladen war. Dabei ergab sich, dass die Leitung zwischen den beiden oberen Deckeln grösser ausfiel, wenn zwischen der Flamme und dem Blechcylinder ein Strom überging, kleiner, wenn kein Strom bestand. Diese Thatsache vermochte ich damals nicht befriedigend zu erklären.

Jetzt ergibt sich die Erklärung von selbst. Ist z. B. der Brenner positiv geladen, der Blechcylinder abgeleitet, so füllt sich der Raum zwischen Cylinder und Flamme mit positiven Ionen, während die negativen, soweit sie nicht gegen den Brenner hingedrängt und dort mit entgegengesetzter Electricität geladen werden, sich in den in der Mitte aufsteigenden Gasen vorfinden. Die Wirkung der zwischen Flamme und Cylinder hergestellten Potentialdifferenz äussert sich also in einer räumlichen Trennung der positiven von den negativen Ionen, und sobald diese einmal eingetreten ist, wird die Wiedervereinigung der entgegengesetzt geladenen Ionen zu neutralen, nicht leitenden Molecülen natürlich schwerer stattfinden, als wenn beide innerhalb der nicht electrisirten Flammensäule gemeinsam emporsteigen. Da nun jede Wiedervereinigung von Ionen zu Molecülen eine Verminderung des Leitungsvermögens bedeutet, und umgekehrt alles, was die Bildung von Molecülen verhindert, die Leitung verbessert, so erscheint an dem oberen Deckelpaare das Leitungsvermögen grösser, wenn zwischen der Flamme und dem Cylinder eine Potentialdifferenz besteht.

86) Eine andere auffallende Erscheinung, welche die in meiner ersten Arbeit mitgetheilten Versuche ergaben, war die, dass zwei über der Flamme aufgestellte Deckel von Drahtgewebe sich in Bezug auf das Ohm'sche Gesetz ganz verschieden verhielten. Wurde der untere geladen und die Einströmung in den oberen gemessen, so fiel diese für grössere electromotorische Kräfte relativ zu klein aus (Abweichung im negativen Sinne), wurde aber der obere Deckel geladen und die Einströmung in den unteren Deckel gemessen, so fielen für grössere electromotorische Kräfte die Einströmungen rela-

tiv zu gross aus (Abweichung im positiven Sinne). Die Abweichungen im negativen Sinne liessen sich leicht aus der direct nachweisbaren Verminderung des Leitungsvermögens durch den Vorgang der Stromleitung selbst erklären. Die Abweichungen des unteren Deckels im positiven Sinne aber bereiteten mir damals Schwierigkeiten, die sich jetzt gleichfalls heben lassen.

Wir haben uns nämlich vorzustellen, dass die ganze Luftmasse im Innern des Apparates bei den soeben angeführten Versuchen in aufsteigender Bewegung begriffen war. Die äusseren, langsam aufsteigenden Theile bestehen dabei aus gewöhnlicher, nicht leitender Zimmerluft, die centralen, schnell aufsteigenden aus den leitenden Flammengasen, die unter jedem der Deckel aufgestaut werden, sich daher unter dem oberen Deckel etwas weiter nach aussen ausbreiten, als unter dem unteren.[1]) Es gibt also eine gewisse Zone, wo unter Theilen des oberen Deckels, die von den Flammengasen umspült sind, solche des unteren liegen, die nur von nicht leitender, langsam aufsteigender Zimmerluft getroffen werden, an denen also für kleine Potentialdifferenzen der Deckel keine Einströmung stattfinden kann. Wird aber der obere Deckel stärker und stärker geladen, sagen wir positiv, so gelangen wir schliesslich an einen Punkt, wo die electromotorische Kraft ausreicht, die positiven Ionen dieser Zone aus den Flammengasen in die aufsteigende nicht leitende Luft und bis an den unteren Deckel zu treiben. Diese Wirkung wächst schneller, als die Potentialdifferenz der Deckel, gerade so, wie wir in § 74 gesehen haben, dass die Electricitätsaufnahme durch den im Schornstein aufgestellten Ring sehr viel schneller als die Potentiale der Flamme wächst. Noch zutreffender ist vielleicht die Analogie mit den Versuchen des § 82: Sobald dort die directe Leitung eintritt, wächst sie sehr viel schneller, als die Potentialdifferenzen zwischen der Flamme und dem Cylinder *A*.

Wenn diese Erklärung richtig ist, so müssen die Abweichungen im positiven Sinne um so schwächer werden, je mehr die Flammengase schon vor ihrem Antritt an das Deckelpaar anderweitig aufgestaut und mit der indifferenten Luft in den

1) Giese, Wied. Ann. 17. p. 34. 1882.

Aussentheilen des Apparates gemischt worden sind. Und in der That zeigen die §§ 48 und 49 der ersten Arbeit mitgetheilten Versuche, dass die Erscheinung weniger ausgeprägt auftritt, wenn die Flammengase vorher schon durch drei andere Deckel gestrichen sind. Sie kann in diesem Falle für stärkere Ströme sogar in ihr Gegentheil umschlagen, so dass auch für den unteren Deckel Abweichungen im negativen Sinne auftreten, wenn die Ströme nur stark genug gewählt werden. Diese Umkehr der Erscheinung wird erklärlich, wenn wir berücksichtigen, dass die Flammengase, welche den oberen Deckel in seinen äussersten überhaupt noch getroffenen Theilen umspülen, vorher durch den Raum zwischen beiden Deckeln gestiegen sind, und dass sich daher schliesslich auch hier einmal die Verminderung des Leitungsvermögens, die mit jeder Stromleitung verbunden ist, in einer Verminderung der Anzahl der noch für die Rückwanderung zum unteren Deckel verfügbaren Ionen äussern muss.

Berlin, 13. August 1889.

VI. *Ueber thermomagnetische Motoren;* *von J. Stefan.*

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Cl., Bd. 97. Abth. IIa. vom 19. Jan. 1888; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In der Abhandlung[1]: „Ueber die Gesetze der electrodynamischen Induction", habe ich darauf hingewiesen, dass die Eigenschaft des Eisens, in höherer Temperatur seine Magnetisirbarkeit zu verlieren, zur Herstellung eines Motors benutzt werden könne. Wird ein Eisenkörper von einem Magnete aus der Ferne angezogen, so kann die dieser Anziehung entsprechende Arbeit gewonnen werden. Erwärmt man den Eisenkörper nach seiner Annäherung an den Magnet so weit, bis er seinen Magnetismus verliert, so kann derselbe nun ohne Aufwand von Arbeit vom Magnete entfernt werden. Kühlt man ihn dann wieder auf seine ursprüngliche

1) J. Stefan, Wien. Ber. (2) 64. p. 219. 1871.

Temperatur ab, so wird er neuerdings vom Magnete angezogen u. s. f.

Ein solcher thermomagnetischer Motor ist im abgelaufenen Jahre von Edison ausgeführt worden. Ein mit zwei Bunsen'schen Brennern geheizter Apparat gab eine Arbeitsleistung von 1,67 mkg in der Secunde. Es sind auch schon früher Versuche gemacht worden, dieses Princip zur Anschauung zu bringen.

In Nr. 38 des Jahrganges 1887 der Zeitschrift „La Lumière électrique", welche eine Beschreibung des Edison'schen Motors enthält, wird auf p. 554 angeführt, dass E. J. Houston und Elihu Thomson[1]) einen Apparat construirt haben, in welchem eine zwischen den Polen eines Magnetes angebrachte Eisenscheibe in einem Punkte ausserhalb der Verbindungslinie der Pole erhitzt wird und in Rotation geräth. Einen ähnlichen Apparat hat Schwedoff[2]) angegeben. Derselbe besteht aus einem horizontalen Eisenringe, der um eine verticale Axe drehbar ist. Wird demselben von der Seite ein Magnetpol genähert und die eine Hälfte des Ringes erwärmt, so tritt eine Rotation des Ringes ein.

Ich habe ebenfalls derartige Versuche gemacht, doch scheiterten dieselben an der Schwierigkeit, die verwendeten Eisenbleche genügend rasch in die hellrothe Gluth zu bringen. Die Abhandlung von Berson[3]) über den Einfluss der Temperatur auf die Magnetisirung veranlasste mich, die Versuche statt mit Eisenblechen mit solchen aus Nickel auszuführen. Dieses Metall hat die Eigenschaft, dass seine Magnetisirbarkeit bis zu einer Temperatur von 220^0 sehr langsam ansteigt, dann erst langsam, bald aber sehr rasch abnimmt, so dass es bei einer Temperatur von 330^0 schon als vollständig unmagnetisch sich erweist. Ich habe zwei Apparate zusammengestellt, welche die Aufgabe, das in Rede stehende Princip zu demonstriren, zu einem sehr leicht ausführbaren Schulexperimente machen. Ich habe diese Apparate in der che-

1) E. J. Houston u. Elihu Thomson, Journ. of the Franklin Inst. 1879. p. 39.

2) Schwedoff, Journ. de phys. (2) 5. p. 362. 1886.

3) Berson, Ann. de chim. et de phys. (6) 8. p. 433. 1886.

misch physikalischen Gesellschaft am 1. Februar 1887 vorgezeigt und will hier dieselben kurz beschreiben.

Das thermomagnetische Pendel. An einem dünnwandigen Messingrohr von 4 mm Durchmesser ist ein Streifen aus Nickelblech von 16 cm Länge, 16 mm Breite und 0,2 mm Dicke als Pendellinse angebracht. Der Blechstreifen bildet einen Kreisbogen; der Mittelpunkt desselben liegt in der Pendelaxe. Die Pendelstange geht durch die Mitte des Bogens. Um bei mässiger Länge des Pendels eine grössere Schwingungsdauer zu erhalten und auch, um diese verändern zu können, reicht die Pendelstange auch über die Axe hinauf und trägt hier ein verschiebbares Gewicht.

In der Ruhelage befindet sich die Mitte des Blechstreifens zwischen oder etwas über den beiden Schenkeln eines kleinen hufeisenförmigen Stahlmagnetes. Beide Hälften des Bleches werden in das magnetische Feld zwischen den beiden Schenkeln mit gleichen Kräften gezogen. Wird das Nickelblech etwas ausser der Mitte durch eine untergestellte Weingeistlampe erwärmt, so erhebt sich der Bogen, indem die erhitzten Theile desselben durch die kälteren aus dem Felde zwischen den Polen verdängt werden. Die Erhebung geht so lange fort, bis die Wirkung der Schwere über den magnetischen Zug auf den noch nicht erhitzten Rest des Bleches das Uebergewicht erhält. Das Pendel sinkt dann gegen die Ruhelage zurück, und nach einigen unregelmässigen Bewegungen beibt das Pendel dauernd in Schwingung. Wird die Weingeistlampe weggenommen, so kommt das Pendel nach einigen Schwingungen in Ruhe, da der Magnet eine sehr bedeutende Dämpfung auf das bewegte Nickelblech ausübt.

Wählt man ein dickeres Blech als Pendellinse, so ist es gut, dasselbe vorzuwärmen, mit einer Gasflamme kann man dann Schwingungen von sehr grossen Amplituden dauernd erhalten.

Die Drehung des Pendels geschieht zwischen Spitzen, und ist der Apparat so eingerichtet, dass er auch als Wage benutzt werden kann, um zu zeigen, dass die Kraft, mit welcher ein Nickelstreifen zwischen die Pole des Magnetes gezogen wird, von der Temperatur abhängig ist.

Das thermomagnetische Rad. Ersetzt man den Nickelbogen des Pendels durch einen Blechstreifen, welcher einen vollen Kreis umspannt, sodass der Mittelpunkt desselben und auch der Schwerpunkt des ganzen Körpers in die Drehungsaxe fällt, so kommt dieses Nickelrad in eine continuirliche Rotation, sobald dasselbe auf der einen Seite der Mittellinie des magnetischen Feldes erwärmt wird. Zur Erzielung einer grösseren Rotationsgeschwindigkeit, eine Umdrehung in der Secunde und auch noch mehr, ist es zweckdienlich, die Wärmezufuhr zu verstärken und statt der Weingeistlampe einen Gasbrenner zu verwenden, der etwa zwei nebeneinander brennende kleine Flammen liefert. In einem nach diesem Principe ausgeführten Apparate, der sehr gut functionirt, ist ein Blech von 2,7 cm Breite und 0,3 mm Dicke verwendet. Der Durchmesser des Rades beträgt 16 cm, die Speichen desselben sind dünne Messingröhren. Ich habe später beide Apparate auch mit Eisen statt mit Nickel construirt, das Eisen jedoch nicht in Blechform, sondern in Streifen, welche aus einem Drahtnetz geschnitten wurden, verwendet.

In der citirten Abhandlung habe ich bemerkt, dass zur Erwärmung des magnetischen Eisens in der Nähe des Magnetes mehr Wärme erforderlich ist, als dem vom Magnete entfernten Eisen bei der Abkühlung auf seine ursprüngliche Temperatur entzogen werden kann, weil sonst der bei dem beschriebenen Processe gewonnenen Arbeit kein Aequivalent von verbrauchter anderer Energie gegenüber stände. Diese Bemerkung ist später von Wassmuth[1]) dahin formulirt worden, dass die specifische Wärme des magnetischen Eisens grösser ist als jene des unmagnetischen. Diese Formulirung ist nicht correct, es kann nur von der specifischen Wärme eines Eisenkörpers in einem magnetischen Felde und ausserhalb eines solchen die Rede sein. Auch in der correcteren Fassung ist der Satz nicht allgemein richtig. Ueberdies hat Wassmuth bei der Berechnung der specifischen Wärme die gewonnene mechanische Arbeit der zur Magnetisirung des Eisens nothwendigen gleich angenommen, und so eine

1) Wassmuth, Wien. Ber. (2) 85. p. 997. 1882.

ganz andere Grösse als die in Rede stehende berechnet. Da das Resultat dieser Rechnung in letzter Zeit auch bei der Discussion der Leistungsfähigkeit eines thermomagnetischen Motors benutzt worden ist und zu einer enormen Unterschätzung derselben geführt hat, so halte ich es für passend, hier auf die theoretische Seite der Frage einzugehen.

Der Einfachheit wegen sollen einige Voraussetzungen, welche die Rechnungen bedeutend abkürzen, gemacht werden. Das magnetische Feld soll das eines unveränderlichen Magnetes sein. Das im Felde bewegte Eisenstück soll so klein sein, dass die Intensität des Feldes innerhalb desselben als nach Richtung und Grösse constant angenommen werden kann. Die Bewegung des Eisens soll eine progressive in gerader Linie sein, und dabei die magnetisirende Kraft im Körper immer dieselbe Richtung behalten, nur die Intensität der Kraft P soll sich verändern. Unter dem Einfluss dieser Kraft hat das Eisen ein magnetisches Moment m, dessen Richtung mit jener der Kraft P zusammenfallen soll. Das Potential des magnetischen Feldes auf den Eisenkörper ist dann $-mP$, und letzterer erfährt im Felde einen Zug $m(dP/da)$, diesem entspricht eine Arbeit $m(dP/da)da$, wenn da das Element des vom Körper zurückgelegten Weges in der Richtung des Zuges bedeutet.

Führt man mit dem Eisenkörper einen vollständigen Kreisprocess durch, so fordert der Satz der Erhaltung der Energie, dass die dem Körper während des Processes zugeführte Wärme der gewonnenen mechanischen Arbeit äquivalent sei. Bezeichnet man für ein Element des Kreisprocesses die zugeführte Wärme mit dQ, die gewonnene Arbeit mit dA, so muss $dQ - dA$ ein vollständiges Differential einer Function jener Variablen sein, durch welche sich der Zustand des Eisenkörpers bestimmen lässt. Diese Variablen sollen die absolute Temperatur T des Körpers und die Intensität P des Feldes an dem Orte, in welchem sich der Körper befindet, sein. Durch letztere ist, weil P an demselben Orte des Raumes immer denselben Werth behält, bei dem vorausgesetzten einfachen Falle der Bewegung auch die Lage des Körpers bestimmt. Es muss also, da:

$$dA = m\frac{dP}{da}da \text{ durch } m dP$$

dargestellt werden kann:

(1) $$dQ - m dP = dU$$

sein, unter U eine Function von P und T verstanden. Was den Ausdruck von dQ anbelangt, so kann man:

(2) $$dQ = \alpha dT + \beta dP$$

setzen, und die Forderung, dass $dQ - mdP$ ein vollständiges Differential sein muss, führt zu der Relation:

(3) $$\frac{d\alpha}{dP} = \frac{d\beta}{dT} - \frac{dm}{dT}.$$

Von der Wärmeentwickelung durch Inductionsströme, welche bei der Bewegung des Eisens in diesem, im Magnete und in anderen Leitern entstehen, soll abgesehen werden Sie kann auch durch Verlangsamung der Bewegung beliebig klein gemacht werden. Bezüglich des Eisens soll vorausgesetzt werden, dass bei derselben Temperatur einem gegebenen Werthe von P nur ein bestimmter Werth m entspricht. Dann ist der ausgeführte Kreisprocess auch umkehrbar und auf den Ausdruck (2) der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmelehre, nach welchem der Quotient von dQ und T ein vollständiges Differential sein muss, anwendbar. Daraus ergibt sich die Relation:

(4) $$\frac{d\alpha}{dP} = \frac{d\beta}{dT} - \frac{\beta}{T}.$$

Aus (3) und (4) erhält man:

(5) $$\beta = T\frac{dm}{dT}.$$

Für einen adiabatischen Vorgang, d. i. für $dQ = 0$, gibt die Gleichung (2) mit (5) die Temperaturänderung:

(6) $$dT = -\frac{T}{\alpha}\frac{dm}{dT}dP,$$

auf welche als eine nothwendige Consequenz der beiden thermodynamischen Hauptsätze zuerst W. Thomson[1]) aufmerksam gemacht hat.

Setzt man in (3) den Werth von β aus (5) ein, so erhält man zur Bestimmung von α die Gleichung:

1) W. Thomson, Phil. Mag. (5) **5.** p. 25. 1878.

(7) $$\frac{d\alpha}{dP} = T\frac{d^2 m}{dT^2},$$

aus der hervorgeht, dass α von P unabhängig ist, wenn m bei gleichbleibender magnetisirender Kraft mit der Temperatur in linearer Weise sich ändert. Im allgemeinen aber gibt die Gleichung (7):

(8) $$\alpha - \alpha_0 = \int_0^P T\frac{d^2 m}{dT^2}\,dP.$$

Nimmt man die Masse des Eisenkörpers = 1 an, so bedeutet α die specifische Wärme dieses Eisenkörpers im magnetischen Felde von der Intensität P, α_0 jene im Felde von der Intensität Null, d. i. die gewöhnliche specifische Wärme des Eisens.

Es ist α als die specifische Wärme dieses Eisenkörpers und nicht als die des Eisens bezeichnet worden. Da bei denselben Werthen von T und P das magnetische Moment m von der Form des Körpers abhängig ist, so ist dies auch bezüglich α der Fall.

Wird der Eisenkörper ohne Mittheilung oder Ableitung von Wärme aus dem Felde Null in das Feld P gezogen, so ändert sich, der Formel (6) entsprechend, seine Temperatur. Soll die Anziehung bei constanter Temperatur stattfinden, so muss dem Körper eine Wärmemenge:

$$\int_0^P \beta\,dP = \int_0^P T\frac{dm}{dT}\,dP = T\frac{d}{dT}\int_0^P m\,dP,$$

oder, wenn man das letzte Integral in dieser Gleichung, welches die bei diesem Vorgange gewonnene Arbeit bedeutet, mit L bezeichnet, die Wärmemenge $T(dL/dT)$ zugeführt werden. Wenn L mit steigender Temperatur abnimmt, ist dieser Ausdruck negativ, d. h. es muss dem Körper Wärme entzogen werden, und stellt:

$$W = -T\frac{dL}{dT}$$

die bei der Annäherung des Eisens an den Magnet gewonnene Wärme dar.

Unter derselben Voraussetzung, dass T während der

Bewegung des Eisenkörpers constant erhalten werde, kann man die Formel (8) in:

$$\alpha - \alpha_0 = T \frac{d^2 L}{d T^2} = \frac{d}{d T}\left(T \frac{d L}{d t} - L\right),$$

oder in:

$$\alpha - \alpha_0 = - \frac{d(W + L)}{d T}$$

transformiren. Wird der Körper im Felde P von T_0 auf T_1 erwärmt, so ist dazu mehr Wärme nöthig, als zur gleichen Temperaturerhöhung ausserhalb des Feldes und dieser Mehrbetrag von Wärme ist bestimmt durch:

$$(9) \qquad \int_{T_0}^{T_1} (\alpha - \alpha_0) d T = W_0 + L_0 - W_1 - L_1,$$

worin W_0, L_0 und W_1, L_1 dieselbe Bedeutung für die Temperaturen T_0 und T_1 haben, welche W und L für die Temperatur T besitzen.

Geschieht die Annäherung des Eisenkörpers an den Magnet bei einer Temperatur T_0, bei welcher sich die Magnetisirbarkeit des Eisens nur wenig ändert, so ist W_0 sehr klein. Entfernt man das Eisen von dem Magnet bei einer Temperatur T_1, bei welcher das Eisen nahezu unmagnetisch und sowohl L_1 als auch W_1 sehr klein ist, so bedeutet dann L_0 die bei dem ganzen Processe gewonnene Arbeit, welcher der berechnete Aufwand von Wärme äquivalent ist.

Was die bei diesem Vorgange gewonnene Arbeit L_0 anbetrifft, so ist dieselbe ebenso gross wie jene, welche man mit einem electromagnetischen Motor von gleicher Feldstärke und mit demselben Eisenkörper erzielt, sobald man nach der Anziehung des Körpers den magnetisirenden Strom unterbricht und den Körper wieder vom Electromagnet entfernt. In Wirklichkeit ist die Arbeit des thermomagnetischen Motors noch grösser, weil bei ihm die schädliche Wirkung eines remanenten Magnetismus beim Wegziehen des Körpers nicht vorhanden ist.

In dem besonderen Falle, dass m eine lineare Function von T ist, wird $\alpha = \alpha_0$. Die Gleichung (9) gibt dann die gewonnene Arbeit:

$$L_0 - L_1 = W_1 - W_0.$$

Die Wärmemenge, welche dem Eisenkörper beim Wegziehen aus dem magnetischen Felde zugeführt werden muss, damit er die Temperatur T_1 beibehält, ist grösser als die beim Einführen in das Feld gewonnene, der Ueberschuss bildet das Aequivalent der gewonnenen Arbeit.

Geschieht die Bewegung des Eisens in das Feld und aus dem Felde ohne Abfuhr oder Zufuhr von Wärme, so erwärmt sich das Eisen bei der Bewegung in das Feld von T_0 auf T_1, wird es darauf im Felde weiter auf T_2 erwärmt, dann aus dem Felde weggezogen, so kühlt es sich auf T_3 ab und wird durch weitere Abkühlung auf T_0 in seinen ursprünglichen Zustand gebracht. Die Wärmemenge:

$$\int_{T_1}^{T_2} \alpha\, dT - \int_{T_0}^{T_3} \alpha\, dT$$

bildet das Aequivalent der gewonnenen Arbeit. Die Beziehung zwischen T_0 und T_1 und zwischen T_3 und T_2 liefert die Gleichung (6).

Setzt man z. B.:

$$m = b - c\,T,$$

worin b und c nur von P abhängig sind, so hat man:

$$\frac{\alpha\, dT}{T} = c\, dP.$$

α ist von T abhängig. Nimmt man es constant an, so folgt:

$$\log \frac{T_1}{T_0} = \frac{1}{\alpha} \int_0^P c\, dP.$$

Bezeichnet man die zweite Seite dieser Gleichung mit λ, so kann man:

$$T_1 = T_0\, e^{\lambda}$$

schreiben, und in gleicher Weise folgt:

$$T_3 = T_2\, e^{-\lambda},$$

und man kann die gewonnene Arbeit nun durch einen Ausdruck darstellen, der nur die als gegeben zu betrachtenden Temperaturen T_0 und T_2 enthält. Von der Grösse b ist diese Arbeit gar nicht abhängig.

Die Gleichung (1), welche die Anwendung des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf das Problem eines thermomagnetischen Motors darstellt, ist speciell mit

Rücksicht auf dieses Problem abgeleitet worden. Ihre Giltigkeit ist jedoch nicht auf diesen Fall beschränkt, sie erstreckt sich auch noch auf Fälle ganz anderer Art.

Zunächst muss hervorgehoben werden, dass die Gleichung auch in andere Formen gebracht werden kann. Von dem Ausdrucke $dQ - mdP$ der Gleichung:

$$(1) \qquad dQ - mdP = dU$$

wird nur die Eigenschaft benutzt, dass er ein vollständiges Differential einer Function der Variablen P und T bildet. Diese Eigenschaft hat aber auch jeder andere Ausdruck, welcher aus dem angeführten durch Hinzufügung des vollständigen Differentials einer beliebigen Function dieser Variablen gebildet wird. So z. B. kann man statt von (1) auch von der Gleichung:

$$(10) \qquad dQ + d(mP) - mdP = dU',$$

welche man kürzer auch durch:

$$(11) \qquad dQ + Pdm = dU'$$

darstellen kann, ausgehen.

Die Gleichung (10) kann man auch durch eine unmittelbare Betrachtung gewinnen. Den Gesetzen der magnetischen Kräfte oder, genauer gesagt, den Formeln, welche wir bei der Berechnung magnetischer Vorgänge anwenden, entsprechend ist ein Magnet als Träger eines Vorrathes von Energie zu betrachten. Zieht der Magnet ein Eisenstück an, so vermindert sich dieser Vorrath um den absoluten Betrag des Potentials des Magnets auf die freien magnetischen Massen des Eisens, für welches Potential die Rechnung einen negativen Werth, in dem hier behandelten Falle $-mP$, liefert. Dieser Energieverminderung stehen als Aequivalent gegenüber: 1. Eine Vermehrung der magnetischen Energie, welche durch das Potential der freien magnetischen Massen des Eisens auf sich selbst gemessen wird. 2. Die zur Ueberwindung der inneren Kräfte im Eisen, welche sich seiner Magnetisirung entgegenstellen, aufgewendete Arbeit. 3. Die von dem Eisenkörper gewonnene lebendige Kraft oder die von ihm abgegebene mechanische Arbeit. Da letztere für eine kleine Verschiebung durch mdP gegeben ist, so beträgt der gleichzeitige Zuwachs der inneren Energie des Eisens $d(mP) - mdP$. Wird zugleich dem Eisenkörper

die Wärmemenge dQ zugeführt, so beträgt die Zunahme seiner inneren Energie $dQ + d(mP) - mdP$, wenn m durch die eintretende Temperaturzunahme nicht geändert wird. Ist aber m von der Temperatur abhängig und wird unter $d(mP)$ nicht blos die Aenderung von mP durch die Aenderung der Lage des Eisens, sondern wie in der Gleichung (10) das totale Differential nach P und nach T verstanden, so ist damit zugleich die Annahme gemacht, dass jede Variation eines magnetischen Potentials, mag sie durch magnetische Kräfte oder durch Wärme erfolgt sein, eine äquivalente Variation von Energie bedeutet.

Hiermit ist auch die Bedeutung der Function U' als der inneren Energie des Eisenkörpers dargelegt. Die Function U in der Gleichung (1) kann man als die innere Energie des aus dem Magnet und dem Eisenkörper bestehenden Systems bezeichnen, da man $U = U' - mP + C$ setzen kann, worin C eine Constante ist und als die innere Energie des als unveränderlich vorausgesetzten Magnets aufgefasst werden darf.

Wird die Gleichung (10) in die einfachere Form (11) gebracht, so bedeutet darin Pdm die Arbeit, welche die magnetische Kraft P bei der Vergrösserung des magnetischen Momentes m um dm leistet, stellt also das Element der Magnetisirungsarbeit dar. Auch Gleichung (11) lässt sich unmittelbar ableiten, wenn man von vornherein Pdm als jenen Theil der vom Eisenkörper aufgenommenen Energie definirt, welcher zur Veränderung seines inneren Zustandes dient.

Diese Definition ist von Wichtigkeit, weil sie sofort die Giltigkeit der Gleichung (11) und somit auch der Gleichung (1) für den Fall eines veränderlichen magnetischen Feldes, z. B. des Feldes eines electrischen Stromes gibt, für welchen Fall die der Ableitung der Gleichung (1) zu Grunde gelegte Schlussweise nicht anwendbar ist. Es ist vielleicht nicht überflüssig, diesen Fall noch besonders zu betrachten.

Die Wirkung eines geschlossenen Stromleiters auf einen Magnet oder Eisenkörper ist ebenfalls durch ein Potential, welches das electromagnetische genannt wird, bestimmt. Handelt es sich um statische Verhältnisse, so kann die Wirkung eines solchen Leiters auch durch die eines Mag-

nets ersetzt werden. Für dynamische Vorgänge ist dies nicht der Fall, weil bei solchen die Intensität des Stromes veränderlich und von der Geschwindigkeit abhängig ist, mit der sich die Vorgänge abspielen. Das electromagnetische Potential hat auch nicht, wie das magnetische, bei einem positiven Werthe die Bedeutung eines Vorrathes von Energie, wohl aber kann es zur Berechnung der Energieverwandlungen, welche jede electromagnetische Action begleiten, verwendet werden.

Die Intensität des Stromes soll mit J bezeichnet werden. Das Potential desselben auf das Eisenstück vom Moment m kann durch mJV ausgedrückt werden, worin V nur von der relativen Lage des Eisenstückes und des Stromleiters abhängig ist. Aendern sich infolge der Stromwirkung m und V, so entsteht im Stromleiter eine dem Strome J entgegengesetzte electromotorische Kraft von der Grösse $d(mV)/dt$, unter dt das Zeitelement verstanden und es verschwindet in der Leitung während der Zeit dt eine electrische Energie im Betrage von:

$$J\frac{d(mV)}{dt}dt = Jd(mV).$$

Ein Theil dieser Energie, und zwar der Theil $mJdV$, verwandelt sich in mechanische Arbeit, der Rest vergrössert die innere Energie des Eisenkörpers. Die Gleichung (10) erhält also jetzt die Form:

$$(12) \qquad dQ + Jd(mV) - mJdV = dU'.$$

Dabei ist wieder vorausgesetzt, dass die durch eine Veränderung von mV bestimmte inducirte electromotorische Kraft immer dieselbe bleibt, auf welche Art immer diese Veränderung entstanden ist. Die Gleichung (12) reducirt sich auf:

$$(13) \qquad dQ + JVdm = dU'$$

welche mit (11) identisch ist, da JV dieselbe Bedeutung hat, wie P. Man kommt aber von (12) auch auf die Gleichung (1), wenn man auf beiden Seiten der ersteren $-d(mJV)$ hinzufügt. Man gelangt aber zu einer Gleichung, welche mit den Gesetzen der electromagnetischen Induction nicht im Einklange steht, wenn man in derselben Weise, wie bei der ursprünglichen Ableitung der Gleichung (1) schliessend, die

Differenz der zugeführten Wärme und der gewonnenen Arbeit als ein vollständiges Differential betrachtet.

Da das Moment m von J und V nur in der Art abhängig ist, als diese zwei Grössen in JV vereinigt sind, so folgt aus der Gleichung (13), dass man auch in dem Falle, dass J und V unabhängig von einander veränderlich sind, die zugeführte Wärme nur als Function von zwei Variabeln, nämlich von T und $JV = P$ zu betrachten hat.

Nachträglicher Zusatz.

Die Formel (6) für die bei der Magnetisirung eintretende Temperaturänderung ist auch von Wassmuth und von Warburg abgeleitet worden. Sie wurde mit den Versuchen in Verbindung gebracht, welche über die Wärmeentwickelung im Eisen bei periodisch wiederholten Magnetisirungen und Entmagnetisirungen desselben angestellt worden sind. Die durch die Formel (6) bestimmte Temperaturänderung hat jedoch, wie schon Warburg bemerkt hat, auf die bei solchen Versuchen beobachtete keinen messbaren Einfluss, weil die bei aufsteigender magnetisirender Kraft eintretende durch die entgegengesetzte bei abfallender Kraft nahezu aufgehoben wird. Die von Wassmuth[1]) behauptete Uebereinstimmung der Formel (6) mit den Versuchen von Herwig[2]) beruht auf der unzulässigen Voraussetzung, dass die Temperaturänderung bei steigender wie bei fallender Kraft in demselben Sinne erfolgt. Die Quellen der bei solchen Versuchen beobachteten Wärme sind in der Abhandlung von Warburg und Hönig[3]) dargelegt und eingehend discutirt.

Aus diesem Anlass entwickelte sich noch eine Controverse über die Form, in welcher der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie auf magnetische Vorgänge anzuwenden ist. Während Warburg bei der Entwickelung der Formel (6) von der Gleichung (1) ausging, benutzte Wassmuth die Gleichung (11) und vertheidigte seinen Vorgang als den richtigen, worauf Warburg[4]) die Gültigkeit

1) Wassmuth, Wien. Ber. **89.** (2) p. 104. 1884.
2) Herwig, Wied. Ann. **4.** p. 177. 1878.
3) Warburg u. Hönig, Wied. Ann. **20.** p. 814. 1883.
4) Warburg, Wien. Ber. **96.** (2) p. 1256, 1887.

der Gleichung (1) an einem besonderen Falle demonstrirte. Bei dieser Controverse ist übersehen worden, dass beide Gleichungen zu derselben Formel führten und dies thun mussten, weil ihre Ansätze nur um ein completes Differential von einander verschieden sind.

VII. *Ueber die Herstellung intensiver magnetischer Felder; von J. Stefan.*

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Bd. 97. Abth. IIa. vom 9. Febr. 1888; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Es sei ein Electromagnet gegeben, ähnlich jenem von Ruhmkorff. Zwei Eisencylinder mit gemeinschaftlicher Axe stehen einander gegenüber. Das zu betrachtende magnetische Feld liegt zwischen den Endflächen dieser Eisenkerne. Es soll vorausgesetzt werden, dass diese bis zum Maximum magnetisirt sind, sodass die Axen aller Elementarmagnete parallel der Cylinderaxe gerichtet sind. Sind die Endflächen eben und auf der Axe senkrecht, so stehen die Elementarmagnete auf den Endflächen senkrecht auf, und die Wirkung der Eisenkerne ist so beschaffen, als wären ihre Endflächen mit magnetischen Massen von der gleichförmigen Dichte μ, die eine positiv, die andere negativ, belegt. μ bedeutet das Maximum des magnetischen Momentes, welches die Volumeneinheit Eisen annehmen kann.

Im Mittelpunkte der die beiden Polflächen verbindenden Axe üben die Eisenkerne auf die Einheit der magnetischen Masse eine Kraft aus, deren Grösse durch:

$$H = 4\pi\mu\left(1 - \frac{a}{\sqrt{a^2 + r^2}}\right) \tag{1}$$

gegeben ist. Darin bedeutet $2a$ die Entfernung der beiden Polflächen, r den Radius der Eisenkerne. Ist letzterer gross gegen a, so kann $H = 4\pi\mu$ gesetzt werden. Nimmt man $\mu = 1700$ absoluten Einheiten an[1]), so wird $H = 21360$ Einheiten. Die Intensität des magnetischen Feldes im Mittel-

1) Fromme, Wied. Ann. **33.** p. 236. 1888.

punkte desselben wird noch grösser sein, da zu H auch die Wirkung der magnetisirenden Stromspirale hinzukommt. Diese ist im Vergleich zu H gewöhnlich nicht gross. Sie ist $= 4\pi J$, wenn J die auf ein Centimeter der Axe entfallende Strommenge bedeutet; für $J = 1000$ Ampère oder $= 100$ absoluten Einheiten beträgt dieselbe 1256.

Die Wirkung, welche die Eisenkerne im Mittelpunkte des Feldes ausüben, kann ohne Beschränkung der axialen Ausdehnung des letzteren verstärkt werden, wenn man ihren Endflächen eine andere Gestalt gibt. Diese Verstärkung erreicht den grössten Werth, wenn man den Enden der Eisenkerne die Form von abgestutzten Kegeln gibt, derart, dass die Erzeugungslinien der beiden Kegelflächen durch den Mittelpunkt des Feldes gehen und mit seiner Axe einen Winkel von $54^0\ 44'$ oder, genau gesagt, einen Winkel bilden, dessen Tangente $= \sqrt{2}$ ist.

Zu dieser Regel führt folgende einfache Betrachtung. Ein sehr dünner Ring von der Masse m und dem Radius h, dessen Mittelpunkt in einer Axe OX liegt und von O um die Strecke x entfernt ist, dessen Ebene auf dieser Axe senkrecht steht, übt nach dem Newton'schen Gesetze auf die Masseneinheit in O mit einer Kraft, deren Richtung in die Axe OX fällt, deren Grösse durch:

$$(2) \qquad \frac{mx}{u^3} = \frac{mx}{(h^2 + x^2)^{3/2}}$$

bestimmt ist. Diese Kraft erhält ihren grössten Werth, wenn man x so wählt, dass $h^2 = 2x^2$, oder dass die Tangente des Winkels, welchen der von O zu einem Punkte der Ringlinie gezogene Radiusvector mit der Axe bildet, $= \sqrt{2}$ ist.

Wenn die in der angegebenen Weise construirten Kegelflächen die Endflächen der Eisenkerne schneiden, so ist es vortheilhaft, die magnetischen Massen, welche ausserhalb der Kegelflächen liegen, in diese zu verlegen. Dies geschieht, wenn die ausserhalb der Kegelflächen liegenden Eisenmassen weggenommen werden. Solche in Kegel auslaufende Eisenkerne geben nur für ein Feld von bestimmter Länge das Maximum der Wirkung. Soll ein und derselbe Electromagnet für verschieden lange Felder in derselben Weise dienen, so kann man die Einrichtung wohl so treffen, dass man die

Eisenkerne in ebenen Flächen abschliesst und diese mit kegelförmigen Ansätzen oder Ankern von der vorgeschriebenen Form belegt. Man könnte sagen, dass solche Anker wie ein System von Sammellinsen wirken, durch welches ein cylindrisches Büschel von parallelen Kraftlinien in ein ebensolches Büschel von kleinerem Querschnitt zusammengedrängt wird.

Die Grösse der magnetischen Kraft im Mittelpunkte des Feldes ist leicht zu berechnen. Sie setzt sich aus zwei Theilen zusammen. Der erste Theil rührt her von den ebenen Endflächen der Kegel, welche dem Mittelpunkte zugekehrt sind. Er folgt aus der Formel (1), wenn man in derselben $r = a\sqrt{2}$ setzt. Sein Werth ist also:

$$H_1 = 4\pi\mu\left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\right).$$

Den zweiten Theil der Kraft liefern die freien magnetischen Massen auf den beiden Kegelflächen. Die Dichte dieser Massen ist gleich dem Producte aus μ und dem Cosinus des Winkels, den die Normale zur Kegelfläche mit der Richtung der Magnetisirung bildet. Der Cosinus dieses Winkels ist gleich dem Sinus des Winkels α, welchen die Erzeugende der Kegelfläche mit der Axe bildet. Bezeichnet man mit u die Entfernung eines Punktes der Kegelfläche vom Mittelpunkte des Feldes, beschreibt mit $u \sin\alpha$ als Radius einen Kreis und lässt u um du wachsen, so erhält man einen ringförmigen Streifen, auf welchem die Masse $2\pi\mu \sin^2\alpha\, u\, du$ sich befindet. Setzt man diesen Ausdruck für m in die Formel (2) und führt $x = u\cos\alpha$ ein, so erhält man für die Kraft, welche dieser Streifen in O ausübt, $2\pi\mu\sin^2\alpha\cos\alpha\,(du/u)$. Der Ausdruck ist zu integriren von $u = u_0$ bis $u = u_1$ und dann doppelt zu nehmen. Es ist:

$$u_0 = \frac{a}{\cos\alpha}, \quad u_1 = \frac{r}{\sin\alpha}.$$

Man erhält:

$$H_2 = 4\pi\mu\sin^2\alpha\cos\alpha\log\frac{r\cos\alpha}{a\sin\alpha}.$$

Da: $$\sin\alpha = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}, \quad \cos\alpha = \frac{1}{\sqrt{3}},$$

so folgt:

(3) $$H_2 = 4\pi\mu \cdot \frac{2}{3\sqrt{3}} \log \frac{r}{a\sqrt{2}}.$$

Beide Theile H_1 und H_2 zusammen geben die Kraft:

$$H = 4\pi\mu\left(1 + \frac{2}{3\sqrt{3}} \log \frac{r}{a} - \frac{1}{3\sqrt{3}} \log 2 - \frac{1}{\sqrt{3}}\right),$$

oder:

(4) $$H = 4\pi\mu\left(0{,}2893 + 0{,}8863 \,\mathrm{Log}\, \frac{r}{a}\right),$$

worin mit Log der gewöhnliche Logarithmus bezeichnet ist. Für $r = 10a$ erhält man $H = 1{,}1756 . 4\pi\mu$, während die Formel (1) für diesen Fall $H = 0{,}9 . 4\pi\mu$ liefert.

Für $r = 20a$ wird $H = 1{,}442 . 4\pi\mu$ und für ebene Polflächen $H = 0{,}95 . 4\pi\mu$.

Die Formel (4) kann auch benutzt werden zur Bestimmung des Verhältnisses von r zu a, welches einem vorgeschriebenen Werthe von H entspricht. Soll z. B. $H = 8\pi\mu$ werden, so ist $r = 85a$ zu nehmen. Die Formel gibt die Möglichkeit der Steigerung von H bis zu unendlich grossen Werthen zu. In praktischer Hinsicht hat dies jedoch wenig zu bedeuten, weil bei dem langsamen Wachsen der Logarithmen im Vergleich zu jenem der Zahlen sehr bald Constructionsbedingungen sich ergeben, die unausführbar werden.

Für die Vornahme von Maassbestimmungen in einem magnetischen Felde ist es meistens von Wichtigkeit, dass dasselbe von einem homogenen Felde nur wenig abweiche. Handelt es sich nur um eine kleine Strecke im mittleren Theile des Feldes, so kann zur Beurtheilung dieser Abweichung der Werth dienen, welchen der zweite Differentialquotient der Kraft nach der Richtung der Axe für den Mittelpunkt derselben annimmt.

Für den Fall ebener Polflächen erhält man:

$$\frac{d^2H}{dx^2} = 4\pi\mu \cdot \frac{8ar^2}{(a^2 + r^2)^{5/2}}.$$

Mit wachsendem r nähert sich der Ausdruck dem Werthe Null.

Für das Feld zwischen den kegelförmigen Polen besteht der zu berechnende zweite Differentialquotient der Kraft, sowie diese aus zwei Theilen. Der erste Theil, der den ebenen Endflächen der beiden Kegel entspricht, folgt aus

der vorigen Formel, wenn man in ihr $r^2 = 2a^2$ setzt. Der zweite Theil folgt aus dem Ausdruck für die Kraft, welche die Massenbelegungen der beiden Kegelflächen auf einen um x vom Mittelpunkte entfernten und auf der Axe liegenden Punkt ausüben. Dieser Ausdruck ist:

$$H = 4\pi\mu \sin^2\alpha \left[P_1 \log \frac{u_1}{u_0} + \frac{3 P_3 x^2}{2} \left(\frac{2}{u_0^2} - \frac{1}{u_1^2} \right) + \frac{5 P_5 x^4}{4} \left(\frac{1}{u_0^4} - \frac{1}{u_1^4} \right) + \cdots \right],$$

worin P_1, P_3, $P_5, \ldots$ Kugelfunctionen von $\cos\alpha$ bedeuten. Beide Theile zusammengenommen geben:

$$\frac{d^2 H}{dx^2} = 4\pi\mu \cdot \frac{2\sqrt{3}}{27} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{4}{r^2} \right),$$

welcher Ausdruck mit wachsendem r nicht gegen Null convergirt, sondern gegen eine endliche Grenze. In dieser Hinsicht ist das Feld zwischen den kegelförmigen Polen weniger günstig, als jenes zwischen flachen Polen.

Handelt es sich um die Benutzung der ganzen Länge des Feldes, so ist zur Beurtheilung desselben die Kenntniss der Kraft an den Enden desselben wichtig. Sind die Polflächen eben, so ist die Kraft H' am Ende der Axe, d. h. in einem Punkte des Feldes, der unendlich nahe an der Polfläche liegt, bestimmt durch:

(5) $$H' = 4\pi\mu \left(1 - \frac{a}{\sqrt{4a^2 + r^2}} \right),$$

sodass:

(6) $$H' - H = 4\pi\mu \left(\frac{a}{\sqrt{a^2 + r^2}} - \frac{a}{\sqrt{4a^2 + r^2}} \right)$$

wird. Diese Differenz convergirt bei wachsendem r gegen Null. Für $r = 10\alpha$ z. B. beträgt sie $0{,}0014 . 4\pi\mu = 0{,}0016\, H$.

Für die Differenz der Kräfte am Ende und in der Mitte eines Feldes zwischen kegelförmigen Polen findet man:

(7) $$H' - H = 4\pi\mu \left(0{,}040 + 0{,}257 \frac{a^2}{r^2} + 0{,}036 \frac{a^2}{r^4} \cdots \right)$$

Für $r = 10a$ erhält man $H' - H = 0{,}043 . 4\pi\mu = 0{,}036\, H$, für $r = 20a$ wird $H' - H = 0{,}0414 . 4\pi\mu = 0{,}030\, H$. Mit wachsender Verstärkung des Feldes wird seine Abweichung von einem homogenen geringer. Man sieht jedoch, dass diese auch für mässigere Werthe von r nicht so gross ist, dass

man deshalb den Vortheil der grösseren Intensität, welchen die kegelförmigen Pole gewähren, aufzugeben brauchte.

Die Zahl 0,040 in der Formel (7) ist die Differenz zweier Zahlen 0,169 und 0,129. Die erstere entspricht der Zunahme, welche der von den ebenen Theilen der Eisenkerne herrührende Antheil der Kraft am Ende der Axe erfährt. Die zweite Zahl entspricht einer Abnahme der Kraft, welche von den magnetischen Massen auf den Kegelflächen ausgeübt wird. Für diese letztere Kraft H_2 allein ist statt der Formel (7) die Formel:

$$(8)\qquad H_2' - H_2 = 4\pi\mu\left(-0{,}129 + 0{,}257\frac{a^2}{r^2} + 0{,}036\frac{a^4}{r^4} + \cdots\right)$$

anzuwenden.

Für gewisse optische Untersuchungen ist es nothwendig, die Eisenkerne des Electromagnets zu durchbohren. Eine solche Bohrung hat immer eine sehr bedeutende Deformation des magnetischen Feldes zur Folge. Ist der Durchmesser der Bohrung klein gegen die Länge des Feldes, so ist die Abschwächung der Kraft, welche die Bohrung verursacht, in der Mitte des Feldes nur klein, hingegen beträgt sie am Ende des Feldes $2\pi\mu$ mehr derjenigen Grösse, um welche die Kraft der ausserhalb der Endebene befindlichen magnetischen Massen im Endpunkte der Axe kleiner ist als im Mittelpunkte. Die Verminderung der Kraft im Mittelpunkte ist durch:

$$(9)\qquad \Delta = -4\pi\mu\left(1 - \frac{a}{\sqrt{a^2+r_0^2}}\right)$$

bestimmt, wenn r_0 den Radius der Bohrung bedeutet. Für den Endpunkt ist die Verminderung:

$$(10)\qquad \Delta' = -4\pi\mu\left(1 - \frac{a}{\sqrt{4a^2+r_0^2}}\right).$$

Der Abfall der Kraft wird erst in der Nähe des Endes der Axe bedeutend. Ist z. B. der Durchmesser der Bohrung gleich dem fünften Theile der Länge des Feldes, also $a=5r_0$, so beträgt die Verminderung der Kraft im Mittelpunkte des Feldes $0{,}0194 . 4\pi\mu$, am Ende des ersten, zweiten, dritten, vierten und letzten Fünftels ist dieselbe $= 4\pi\mu$ multiplicirt mit den Zahlen 0,0217, 0,0307, 0,0566, 0,1495, 0,5025. Dieses Beispiel zeigt, dass bei Electromagneten mit durchbohrten

Eisenkernen nur ein beschränkter Theil des magnetischen Feldes zu genauen Messungen sich eignet.

Bei Eisenkernen mit ebenen Polflächen wächst die magnetische Kraft im Mittelpunkte der Axe, wenn die Eisenkerne immer mehr einander genähert werden, bis zum Maximum $4\pi\mu$. Sind die Eisenkerne durchbohrt, so gilt dies nicht mehr. Es gibt dann eine bestimmte Distanz der Polflächen, bei welcher der Mittelpunkt des magnetischen Feldes das Maximum der Intensität erhält, welches Maximum aber kleiner ist als $4\pi\mu$.

Der Ausdruck für die Kraft im Mittelpunkte des Feldes kann auf die Form:

$$H = 4\pi\mu\left(\frac{a}{\sqrt{a^2 + r_0^2}} - \frac{a}{\sqrt{a^2 + r^2}}\right)$$

gebracht werden. Sind der Radius r der Eisenkerne und der Radius r_0 der Bohrung gegeben, so wird H ein Maximum, wenn man a so wählt, dass die Gleichung:

$$\frac{r_0^2}{(a^2 + r_0^2)^{3/2}} = \frac{r^2}{(a^2 + r^2)^{3/2}}$$

erfüllt wird. Setzt man $r/r_0 = n$, so findet man zur Bestimmung von a die Gleichung:

$$(11) \qquad a^2 = r_0^2 \cdot \frac{n^{2/3} + 1}{n^{4/3}}$$

z. B. für $n = 10$, wird $a^2 = 3{,}82\, r_0^2$, $a = 1{,}95\, r_0$. Man wird also ein sehr günstiges Resultat erzielen, wenn man $a = 2 r_0$ wählt. Für die Intensität des Feldes in der Mitte, welche durch $H + \varDelta$ bestimmt ist, findet man aus den Formeln (1), (6) und (9) den Werth $0{,}698 \,.\, 4\pi\mu$, für die Intensität am Ende des Feldes findet man aus (1), (6) und (9) $H' + \varDelta' = 0{,}299 \,.\, 4\pi\mu$. Für kegelförmige Eisenkerne findet man unter der Voraussetzung derselben Länge des magnetischen Feldes und derselben Radien $H + \varDelta = 0{,}803 \,.\, 4\pi\mu$ und $H' + \varDelta' = 0{,}444 \,.\, 4\pi\mu$, es ist also nicht nur die Intensität in der Mitte grösser, sondern auch der Abfall derselben gegen das Ende kleiner, als bei ebenen Polflächen.

Wenn die Länge des magnetischen Feldes kleiner gewählt werden darf als der Durchmesser der Bohrung, wie es ja bei den Versuchen über die Drehung der Polarisations-

ebene des Lichtes in dünnen Metallschichten, welche in das magnetische Feld gebracht werden, der Fall ist, so kann man die kegelförmigen Eisenkerne auch so construiren, dass an den zugekehrten Enden derselben gar keine ebenen Endflächen übrig bleiben. Man wird so eine grössere Intensität des Feldes erzielen. Zur Berechnung der magnetischen Kraft in der Mitte des Feldes ist dann statt der Formel (4) die Formel (3), welche die Gestalt:

$$H_2 = 4\pi\mu \frac{2}{3\sqrt{3}} \log \frac{r}{r_0} = 4\pi\mu . 0{,}8863 \operatorname{Log} \frac{r}{r_0}$$

annimmt, zu verwenden. Zur Bestimmung der Kraft H_2' am Ende des Feldes dient die Formel (8).

VIII. *Bemerkungen zu dem Aufsatze des Hrn. Tammann: „Ueber die Gesetze der Dampfspannungen wässeriger Salzlösungen etc.“*[1]; *von R. Emden.*

Hr. Tammann hat Einwendungen gemacht, sowohl gegen die in meiner Arbeit: „Ueber die Dampfspannungen der Salzlösungen“[2]) beschriebene Versuchsweise, als auch gegen das durch meine Messungen bestätigte Babo'sche Gesetz. Er hat aus den von mir gegebenen Formeln die Dampfspannungsverminderungen von Salzlösungen bei 100° berechnet, mit den von ihm gefundenen Werthen verglichen und gefunden, dass sie durchschnittlich einige Millimeter grösser ausgefallen sind. Den Grund hierfür sucht er in Folgendem. Hr. Tammann hatte nachgewiesen[3]), dass Flüssigkeiten, denen geringe Mengen anderer flüchtiger Substanzen beigemengt sind, nach einer Verkleinerung oder Vergrösserung des Dampfraumes Dampfspannungsänderungen zeigten, und dass eine gewisse Zeit erforderlich war, bis die Dampfspannung ihren normalen Werth wieder erreicht hatte. Doch

1) Tammann, Wied. Ann. **36.** p. 692. 1889.
2) Emden, Wied. Ann. **31.** p. 145. 1887.
3) Tammann, Wied. Ann. **32.** p. 684. 1887.

zeigte sich schon hier, wenn Wasser das Lösungsmittel war, und auch bei einigen anderen Lösungsmitteln, nach einer Dilatation nach 1—2 Minuten keine merkliche Aenderung der Dampfspannung mehr. Diese Verhältnisse überträgt Hr. Tammann direct auf Salzlösungen. Bei meinen Versuchen betrug, was in meiner Arbeit nicht besonders erwähnt ist, die Zeit zwischen einer Dilatation und deren Ablesung 2—3 Minuten. Diese Zeit hält Hr. Tammann für zu kurz und sucht hierin den Grund für die Verschiedenheit unserer Messungen. Hierzu ist zu bemerken: Ist eine Flüssigkeit durch flüchtige Beimengungen verunreinigt, so müssen nach Compressionen und Dilatationen Aenderungen der Dampfspannungen vorkommen; die Gründe hierfür sind von Hrn. Tammann angegeben worden. Diese Verhältnisse lassen sich aber nicht ohne weiteres auf Salzlösungen übertragen, denn die Beimengungen des Wassers sind hier, weil Salze, nicht flüchtig. Zwar wird auch hier nach einer Verkleinerung des Dampfraumes eine Aenderung der Dampfspannung vorkommen müssen, da sich hierbei an den Manometerwandungen reines Wasser niederschlägt. Bei einer Vergrösserung des Dampfraumes ist aber ein Grund für ein Nachwachsen der Dampfspannung nicht einzusehen. Es werden eben nur die durch die betreffende Temperatur gegebene Anzahl Wassermolecüle die Flüssigkeit verlassen, und der Dampf wird keine andere Zusammensetzung zeigen, als eben reiner Wasserdampf hat. Die Flüssigkeit wird sich zwar etwas abkühlen, allein Hr. Tammann gibt selbst zu, dass bei meinen Manometern sich diese Temperaturänderungen schon nach einer Minute ausgeglichen haben werden. In der Flüssigkeit werden auch kleine Concentrationsstörungen vorkommen, da sich der Dampf hauptsächlich in den Parthien an der Oberfläche entwickelt. Allein auch diese Concentrationsstörungen müssen sich in meinen Manometern, die durch die Rührvorrichtung ziemlich stark geschüttelt wurden, nach zwei Minuten vollständig ausgeglichen haben. Auch sind die in Dampfform weggehenden Mengen Wasser im Verhältniss zur zurückbleibenden Masse so gering, dass Dampfspannungsänderungen dadurch schwerlich nachweisbar sind. Und schliesslich beruhen die Dampfspannungsände-

rungen in der oben erwähnten Arbeit des Hrn. Tammann ja nicht in kleiner Concentrationsverschiedenheit der Flüssigkeit, sondern darin, dass während der Dilatation auch flüchtige Substanzen in nicht controlirbarer Menge in den Dampf übergehen, und dann Dampf und Flüssigkeit in ihrer Zusammensetzung nicht übereinstimmen. Thatsächlich konnte ich in meinen Manometern nach 2—3 Minuten auch keine Aenderung der Dampfspannung mehr wahrnehmen. Ich bemerkte in meiner Arbeit ausdrücklich[1]: „Selbstverständlich geschah die Ablesung nur dann, wenn das Quecksilber einen unveränderlichen Stand einhielt. Bei höheren Temperaturen gab dies eine empfindlichere Probe auf die Constanz der Temperatur, als sie die Beobachtung der Thermometer gewährt.“ Der von Hrn. Tammann angegebene Umstand kann also nicht der Grund für die Verschiedenheit unserer Messungen sein. Dies geht auch aus folgendem hervor. Die von Hrn. Tammann vermuthete Fehlerquelle würde Fehler geben, die immer nach der gleichen Seite hin liegen. Nun untersuchte ich aber Salzlösungen, die nach den Messungen des Hrn. Tammann nach verschiedenen Seiten hin vom Babo'schen Gesetze abweichen. Hätte jene Fehlerquelle gewirkt und für die einen Salze diese Abweichungen aufgehoben, so müsste sie dieselbe für die anderen gerade verstärkt haben. Die von mir untersuchten Lösungen zeigen ausnahmslos ein Verhalten, wie es das Babo'sche Gesetz fordert.

Hr. Tammann behauptet ferner, dass Abweichungen unserer Messungen nur in höheren Temperaturen vorkommen, während dieselben in den niederen Temperaturen übereinstimmen sollten. Nun betragen allerdings diese Abweichungen in niederen Temperaturen öfters nur einige Zehntel Millimeter. Aber in diesen Temperaturen sind die Dampfspannungen so viel kleiner, dass diese Abweichungen, procentisch gerechnet, hier weit beträchtlicher sind, als in höheren Temperaturen. Eine Uebereinstimmung unserer Messungen in niederen Temperaturen findet also nicht statt, im Gegentheil sind die Differenzen hier besonders beträchtlich.

Hr. Tammann schreibt ferner, ich hätte ihm vorge-

1) Emden, Wied. Ann. **31.** p. 155. 1887.

worfen, seine Messungen unmittelbar nach einer Compression angestellt zu haben. In meiner Arbeit steht indess kein Satz, der diesen Vorwurf enthält. Hingegen bespricht Hr. Tammann keine der Fehlerquellen, auf die ich aufmerksam machte.

Vergleiche ich, wie es Hr. Tammann gethan hat, die vorhandenen Arbeiten über das Babo'sche Gesetz, so komme ich zu einem dem seinen entgegengesetzten Resultate.

Gegen das Babo'sche Gesetz sprechen vor allem die Arbeiten von Wüllner, Pauchon und Tammann, doch erfolgen bei diesen verschiedenen Beobachtern die Abweichungen vom Babo'schen Gesetz bei ein und demselben Salze öfters gerade nach entgegengesetzter Richtung, sodass aus diesen Abweichungen eher der Schluss gezogen werden kann, dass sie wohl Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sind, was besonders für Pauchon[1]) gelten dürfte, wo alle Abweichungen denselben Sinn zeigen. Die Zahlen von Nicol[2]) können beinahe ebensogut für wie gegen das Gesetz sprechen; die Art und Weise, wie Nicol seine Zahlen berechnet, steht in keinem Verhältniss zur Genauigkeit der Methode. An NaCl-Lösungen endlich hat R. v. Helmholtz[3]) bei niederen Temperaturen Messungen vorgenommen und Abweichungen vom Gesetze constatirt, doch sagt er selbst, dass es ihm mehr um die Erprobung der Methode, als um absolut richtige Zahlen zu thun war, und er deshalb die Calibrirung seiner Thermometer, Manometer etc. unterliess. Werden in niederen Temperaturen die Angaben der Thermometer nur um wenige Hundertstel Grade geändert, so ändert sich μ bedeutend.

Abgesehen von meinen Messungen, welche das Babo'sche Gesetz durchgehends innerhalb der Beobachtungsfehler bestätigen, stehen damit im Einklang die Messungen, die Wüllner[4]) in einer späteren Arbeit an Lösungen von Salzgemischen vornahm, auch wenn die Salze einzeln nach seiner früheren Arbeit Abweichungen im selben Sinne bewirkten.

1) Pauchon, Compt. rend. **89.** p. 18. 1879.
2) Nicol. Phil. Mag. **22.** p. 502. 1886.
3) R. v. Helmholtz. Wied. Ann. **27.** p. 568. 1886.
4) Wüllner. Pogg. Ann. **105.** p. 85. 1858.

Nur das Gemisch $NaCl + Na_2SO_4$ macht eine Ausnahme, um so merkwürdiger, als auch nach Wüllner die Salze einzeln dem Gesetze folgen. An $CaCl_2$-Lösungen hat Bremer[1]) das Babo'sche Gesetz ebenfalls bestätigt gefunden; nur in niederen Temperaturen machen sich Abweichungen geltend, die aber, wie Bremer selbst sehr richtig bemerkt, durch die in niederen Temperaturen sich besonders stark geltend machenden unvermeidlichen Beobachtungsfehler erklärt werden. Es sei hier noch bemerkt, dass nach einer ganz neuen, sehr genauen Methode Walker[2]) solche Messungen in niederen Temperaturen vornahm; die von ihm gefundenen μ stimmen genügend mit dem μ überein, das ich durch das ganze Temperaturintervall constant fand. Wie für Salzlösungen, so gilt nach Raoult[3]) das Babo'sche Gesetz auch für Lösungen nicht flüchtiger Stoffe in Aether (nur bei einer Lösung zeigten sich kleine Abweichungen). Daraus ist nun wohl der Schluss zu ziehen, dass das Babo'sche Gesetz keine grobe Annäherungsregel ist, wie Hr. Tammann sagt, sondern ein allgemeines Naturgesetz, dem für die Dampfdrucke der Lösungen eine ähnliche Bedeutung zukommt, wie dem Mariotte'schen Gesetz für die Gase. Wie die kinetische Gastheorie das Mariotte'sche Gesetz für ideale Gase fordert, so kann das Babo'sche Gesetz für ideale Lösungen hergeleitet werden aus den Betrachtungen, welche van't Hoff[4]) über den osmotischen Druck angestellt hat, als auch aus denen, die Planck[5]) seinen Arbeiten: „Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie“ zu Grunde legt. Wie die Gase vom Mariotte'schen Gesetz, so können die Lösungen auch vom Babo'schen Gesetz abweichen, aber diese Abweichungen sind keinesfalls so gross, wie sie Hr. Tammann gefunden hat, sondern werden durch die bei Dampfspannungsmessungen unvermeidlichen Beobachtungsfehler verdeckt.

1) Bremer. Rec. d. trav. chim. des Pays-Bas. **6.** p. 122. 1887.

2) Walker, Zeitschr. f. phys. Chem. **2.** p. 602. 1888.

3) Raoult, Compt. rend. **103.** p. 1125. 1886; Zeitschr. f. phys. Chem. **2.** p. 353. 1888.

4) Van't Hoff, Zeitsch. f. phys. Chem. **1.** p. 481. 1887.

5) Planck, Wied. Ann. **30.** p. 562. 1887; **31.** p. 189. 1887; **32.** p. 462. 1887.

Gegen die Gültigkeit des Babo'schen Gesetzes werden von Hrn. Tammann die Kirchhoff'schen Formeln angeführt, die eine Beziehung ergeben zwischen Verdünnungswärme und Dampfspannung der Salzlösungen. Nun hat aber bereits Duhem[1]) Bedenken gegen die Richtigkeit dieser Formeln geltend gemacht; und die von Arons[2]) aus diesen Formeln unter Zugrundelegung der Wüllner'schen Zahlen berechneten Verdünnungswärmen sind mit den wirklich beobachteten absolut nicht vergleichbar. Aber selbst wenn diese Formeln richtig sein sollten, so können doch die dadurch erforderlichen Abweichungen vom Babo'schen Gesetz so klein sein, dass sie durch Beobachtungsfehler verdeckt werden. Auch ist möglich, dass, wie die NaCl-Lösungen, auch die anderen Salzlösungen in höheren Temperaturen das Vorzeichen ihrer Verdünnungswärmen ändern, sodass auch μ abwechselnd ab- und zunehmen müsste. Diese Veränderungen von μ müssten dann aber erst recht schwer nachweisbar sein.

Wie bequem und genau man mit dem Babo'schen Gesetze rechnen kann, möchte ich nur an einem Beispiele zeigen und dafür sogar die Zahlen des Hrn. Tammann anwenden. Es haben Guldberg und auch Koláček die Beziehung abgeleitet:

$$10t = 1{,}045\,\mu\,.\,m,$$

wo t die Gefriertemperatur der Salzlösung, m die Menge Salz auf 100 Theile Wasser bedeutet, μ beobachtet bei der Temperatur des Gefrierpunktes. Nun ist aber nach dem Babo'schen Gesetz μ unabhängig von der Temperatur, kann also z. B. auch aus Siedepunktsbestimmung entnommen werden. Alle Sätze, die für die Gefriertemperatur t in Bezug auf ihre Abhängigkeit von den Concentrationen, Moleculargewicht etc. gelten, sind also ohne weiteres auf den Coëfficienten μ übertragbar. Dann hat R. v. Helmholtz[3]) die beobachteten Gefriertemperaturen den nach dieser Formel berechneten hier eine grosse Anzahl von Salzlösungen

1) Duhem, Compt. rend. **104.** p. 683. 1887.
2) Arons, Wied. Ann. **25.** p. 408. 1885.
3) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **30.** p. 401. 1887.

gegenüber gestellt und dabei μ den Messungen von Tammann in niederen Temperaturen entnommen, dabei aber angegeben durch $<$ oder $>$, ob μ nach Tammann zu- oder abnimmt. Nun zeigte es sich aber fast ausnahmslos, dass bei $<$ der berechnete Gefrierpunkt zu hoch, bei $>$ aber zu tief ausgefallen ist, was auch R. v. Helmholtz nicht entgangen ist. Im Gegensatz zu den Speculationen, die derselbe an dies auffällige Verhalten knüpft, erklärt sich die Sache überaus einfach. Die Zahlenwerthe μ des Herrn Tammann sind in höheren Temperaturen, wo die Beobachtungsfehler sich, procentisch gerechnet, weniger stark geltend machen, genauer als in niederen Temperaturen. Hätte R. v. Helmholtz diese richtigern Werthe benutzt und unter Anwendung des Babo'schen Gesetzes gerechnet, so würde er eine sehr befriedigende Uebereinstimmung erhalten haben.

Da das Babo'sche Gesetz gilt, so ist es also ohne weiteres möglich, aus dem Siedepunkt einer nicht zu concentrirten Salzlösung ihren Gefrierpunkt, und umgekehrt, zu berechnen.

IX. *Messungen mit dem Abbe'schen Dilatometer;*
von G. Weidmann.

(Hierzu Taf. V Fig. 1—4.)

I. Die Kenntniss der Ausdehnungscoëfficienten der verschiedensten Glasarten, namentlich der neueren optischen und Thermometergläser ist für die praktische Optik und Thermometrie von nicht geringem Interesse. Gelegentlich einer Untersuchung über die elastische und thermische Nachwirkung[1]) habe ich auch die Ausdehnungscoëfficienten von drei Thermometergläsern angegeben. Die Bestimmung geschah mit dem Weinhold'schen Apparat. Die Genauigkeit der Resultate war eine relativ geringe, da die Fehler bis zu 4 Proc. betragen konnten.

Hr. Prof. Abbe hat an einem im Jahre 1884 von ihm con-

1) G. Weidmann, Wied. Ann. **29.** p. 214. 1886.

struirten Dilatometer nach Fizeau'schem Princip wesentliche Veränderungen angebracht, sowohl in Bezug auf die Beobachtung, als auch auf die Auswerthung der Beobachtungsresultate. Mittelst eines mit diesen Verbesserungen ausgestatteten provisorischen Apparates habe ich es auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Hrn. Prof. Abbe, unternommen, die Bestimmung der Ausdehnungscoëfficienten einiger neueren Glasarten des glastechnischen Laboratoriums zu Jena auszuführen. Durch die Versuche sollte zugleich ein Anhalt gewonnen werden für einen nach dem vorliegendem Muster zu bauenden definitiven Apparat. Ich möchte es nicht unterlassen, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen herzlichsten und aufrichtigsten Dank zu sagen sowohl für die freundliche Ueberlassung des Apparates, als auch für die mir zu Theil gewordenen Rathschläge.

II. Princip der Beobachtungsmethode.

Das Princip, auf dem die Beobachtung der Ausdehnungscoëfficienten beruht, ist das zuerst von Fizeau[1]) benutzte, das in neuerer Zeit auch bei dem internationalen Messbureau zu Breteuil[2]) Eingang gefunden hat. Es ist kurz folgendes.

Denken wir uns irgendwie Interferenzcurven gleicher Dicke erzeugt, wie etwa bei dem Phänomen der Newton'schen Ringe, die ja zu dieser Classe von Interferenzcurven gehören, durch Anwendung einer Glasplatte, auf der eine Planconvexlinse von sehr schwacher Krümmung ruht, so beträgt der Gangunterschied zwischen zwei aufeinander folgenden dunklen Curven $\lambda/4$ der angewandten Lichtart, für Natriumlicht z. B. $0,0_3 2944$ mm. Tritt eine gegenseitige Verschiebung der Flächen ein, an denen die Interferenz auftritt, so wird auch das ganze System der Interferenzcurven dieser Verschiebung folgen. Aendert sich etwa der Abstand der beiden Flächen an einer Stelle, an der Dunkelheit herrscht, um $\lambda/4$ des benutzten Lichtes, so wird jetzt diese Stelle hell erscheinen.

1) Fizeau, Ann. de chim. et de phys. (4) 2. p. 143. 1864; 8. p. 335. 1866.

2) Benoît, Mém. et travaux du Bureau International des Poids et Mesures. 1. C. 1881.

Die Beobachtung von Interferenzcurven, resp. die Beobachtung ihrer Verschiebung gibt demnach ein Mittel zur Schätzung, eventuell Messung von Längenänderungen. Da nun unter geeigneten Verhältnissen das Auge leicht den zehnten Theil des Abstandes zweier aufeinander folgender dunkler oder heller Streifen schätzen kann, so kann man Distanzänderungen zwischen zwei Flächen, die nur $0{,}0_43$ mm — bei Messungen reducirt sich dies sogar auf $0{,}0_53$ mm — bei Anwendung von Na-Licht betragen, dem Auge sichtbar machen, Aenderungen, die nach gewöhnlichen Messmethoden unmerklich sind.

III. Fizeau'sche Anordnungsweise.

Um dieses Princip zu Ausdehnungsbestimmungen anzuwenden, traf Fizeau folgende Anordnung, mit der sich auch die des internationalen Messbureaus vollkommen deckt.

Die zu untersuchende Substanz, 10—15 mm lang, mit zwei nahezu parallelen, schwach gekrümmten, polirten Flächen, ruht auf dem Tischchen eines metallenen Dreifusses, dessen Füsse aus drei feinen Schrauben bestehen, die das Tischchen nahe dem Umfange durchsetzen und an beiden Seiten in stumpfe Spitzen enden. Auf den oberen drei Spitzen liegt, nur durch eine dünne Luftschicht, deren Dicke durch die Schrauben regulirt werden kann, von der Substanz getrennt, eine Glasplatte. Dieser Interferenzapparat wird mit *streng monochromatischem parallelen* Licht, das senkrecht auf das Tischchen auffällt, beleuchtet. Durch Reflexion des Lichtes an der unteren Seite der Deckplatte und der oberen der Substanz werden in der oberen Luftschicht Interferenzcurven gleicher Dicke entstehen, und zwar je nach der Beschaffenheit der beiden Flächen Streifen, Ringe oder unregelmässige Curven, deren Abstand bei sonst gleicher Anordnung von der Wellenlänge abhängt. Auf der unteren, der Substanz zugewandten Seite der Deckplatte ist eine Reihe regelmässig angeordneter Fixpunkte — bei Fizeau 10, bei Bénoit 25 — eingravirt, die zugleich mit den Interferenzcurven sichtbar sind und zur Bestimmung der Lage des Interferenzsystems dienen. Erfährt der gesammte Interferenzapparat eine Temperaturänderung, so wird sich im allge-

meinen die Dicke der Luftschicht zwischen Deckplatte und Substanz ändern, und damit eine Verschiebung des Interferenzsystems eintreten. Bei einer Temperaturerhöhung wird die Ausdehnung der Schrauben des Metalldreifusses die Dicke der Luftschicht zu vergrössern, die Ausdehnung der Substanz aber die Dicke zu verkleinern streben. Der Gesammteffect ist also eine Differenzwirkung. Dehnt sich z. B. die Substanz stärker als das Metall aus, so wird die Luftdicke geringer; das System der Interferenzcurven wird, wenn die obere Fläche der Substanz schwach convex ist, nach aussen wandern. Hat man die Lage des Interferenzsystems bei einer Temperatur gegenüber den festen Marken der Deckplatte durch Schätzen bestimmt, wiederholt man diese Bestimmung nach der Temperaturänderung, wenn der Zustand wieder stationär geworden, hat man ferner während der ganzen Dauer der Temperaturänderung beobachtet, wieviel ganze Interferenzcurven durch einen Fixpunkt gewandert sind, so hat man damit überhaupt die Fransenverschiebung ermittelt.

Ist f diese Fransenverschiebung, λ die Wellenlänge des benutzten Lichtes im Vacuum, so ist $f(\lambda/2)$ gleich der scheinbaren Ausdehnung der Substanz für die Temperaturänderung $t' - t$. Es ist dann, wenn L die Länge der Substanz, e die Luftdicke, E die wirksame Schraubenlänge, also $E = e + L$, wenn ferner

α den Ausdehnungscoëfficienten der Substanz
β " " " Schrauben des Tischchens

bezeichnet:

$$E \,.\, \alpha_{\frac{t'+t}{2}}(t' - t) - L \,.\, \beta_{\frac{t'+t}{2}} \,.\, (t' - t) = \pm f \, \frac{\lambda}{2},$$

oder:

$$\alpha_{\frac{t'+t}{2}} = \frac{L}{E} \cdot \beta_{\frac{t'+t}{2}} \cdot \pm \frac{f}{t' - t} \cdot \frac{\frac{\lambda}{2}}{E}.$$

Gemäss der Verschiedenheit der Brechungsquotienten der Luft bei verschiedenen Temperaturen muss f noch eine Correction erhalten.

Ist f die beobachtete, F die wahre Fransenverschiebung, n und n' die den Temperaturen t und t' entsprechenden Indices der Luft, so folgt:

$$F = f \pm 2e \cdot \left(\frac{n - n'}{\lambda}\right)$$

oder vermöge des Biot-Arago'schen Gesetzes:

$$\frac{2e}{\lambda}(n - n') = e\left[1 - \frac{H}{(1 + \delta t_1)\,760}\right] = e \,.\, \gamma,$$

wo H der Barometerstand, δ der Ausdehnungscoëfficient der Luft ist.

γ hat im ungünstigsten Falle, bei $H = 735$ mm $t_1 = 100^0$ den Werth 0,03.

Aus den gegebenen Grössen λ und β, ferner den beobachteten t', t, L, E und f erhält man somit den gesuchten Ausdehnungscoëfficienten α.

Dieselbe Anordnung dient auch zur Ermittelung der sogenannten Constanten des Dilatometers, der Ausdehnung des Metalldreifusses, d. h. der Bestimmung von β. Man bringt die Interferenz bei sehr hohem Gangunterschied hervor durch Reflexion an der unteren Seite der Deckplatte und der gut polirten oberen Seite des Tischchens und beobachtet wieder die Fransenverschiebung für eine bestimmte Temperaturänderung $t' - t$.

Auf eine detaillirte Beschreibung des Fizeau'schen Dilatometers, der Anordnung zur Temperaturänderung, Messung der einzelnen Längen, will ich nicht weiter eingehen; nur noch einmal kurz das Wesentliche der Fizeau'schen Beobachtungsmethode zusammenfassen.

Fizeau verwandte *beliebig* angeordnete Interferenzcurven, zu deren Erzeugung die Bedingung *streng monochromatischen* Lichtes erfüllt sein musste. Von der Erfüllung dieser Bedingung war eine mehr oder weniger scharfe Beobachtung der Streifenverschiebung und damit der Bestimmung des Coëfficienten abhängig. Denn nichtmonochromatisches Licht ergibt ja bei der Fizeau'schen Anordnung genau wie bei dem Newton'schen Phänomen zu gleicher Zeit die Interferenzsysteme, die den in der Flamme enthaltenen Wellenlängen entsprechen, nebeneinander, und die dunklen und hellen Streifen sind nicht mehr deutlich unterschieden. Fizeau war deshalb auf Na-Licht beschränkt, da ja in jeder anderen Flammenfärbung Na mehr oder weniger mit auftritt, und damit war für Interferenzen mit hohen Gang-

unterschieden, für deren Entstehung nur schwach gefärbte Flammen anwendbar sind, die Beobachtung ziemlich erschwert. Eine weitere Erschwerung liegt in der Bestimmung der Anzahl der durch eine bestimmte Marke der Deckplatte gewanderten Interferenzfransen. Um die *ganzen* Multipla für eine gewisse Temperaturvariation zu erhalten, musste während der ganzen Dauer des Versuchs bis zum Eintritt des stationären Zustandes beobachtet werden. Da nun ein stationärer Zustand bei der schlechten Wärmeleitung der Luft, zum Theil auch der untersuchten Substanzen, kaum vor 2^h eintritt, das Wandern der Fransen also im allgemeinen langsam vor sich geht, so ist diese Art der Beobachtung ziemlich ermüdend. Zudem auch kann man sich leicht um eine ganze Fransenverschiebung irren. Ferner geschieht die Ermittelung der Bruchtheile einer Fransenverschiebung durch *Schätzen* der Lage der Fransen gegen feste Marken, diese Schätzung bei Anfangs- und Endtemperatur ausgeführt. Um eine genügende Genauigkeit zu erhalten, hat Fizeau die Lage der Fransen nicht gegen eine, sondern gegen 10, Hr. Bénoit sogar gegen 25 feste Marken ermittelt. Eine solche Schätzung ist aber, abgesehen von der ihr anhaftenden Unsicherheit, ausserordentlich zeitraubend.

Alle diese Schwierigkeiten hat Hr. Prof. Abbe bei seinem Apparat vermieden. Er hat eine Reihe wesentlicher Verbesserungen an dem Dilatometer angebracht, die die Beobachtung ungemein erleichtern und gleichwohl noch eine grössere Sicherheit und Genauigkeit der Resultate ergeben. Diese Verbesserungen mögen auseinandergesetzt werden.

IV. Charakteristische Merkmale der Abbe'schen Methode zum Unterschied von der Fizeau'schen.

Die Verbesserungen beziehen sich auf *Erzeugung monochromatischen Lichtes und Ermittelung der einer gewissen Temperaturdifferenz entsprechenden Streifenverschiebung durch mikrometrische Messung.*

A. Statt einfachen homogenen Lichtes wird spectroskopisch zerlegtes Licht verwandt, um streng monochromatisches Licht aus Lichtquellen erhalten zu können, welche an sich nicht monochromatisch sind; ferner aber zu dem

Zweck, Lichtarten verschiedener Länge gleichzeitig anwenden zu können und dadurch zugleich auf einfache Weise zu ermöglichen, dass man an demselben Objecte successive die Interferenzen mit Lichtarten von verschiedener Wellenlänge beobachten kann. Aus diesen successiven Beobachtungen kann man dann indirect die ganzen Multipla der Streifenbreite bestimmen, welche beim Uebergang von einer Temperatur zur anderen an einer Marke vorbeigewandert sind.

Auf die Art, wie diese Verbesserung technisch ausgeführt, sowie auf die Berechnung der ganzen Multipla werden wir genau in V, B und VII, C eingehen.

B. Zur Beobachtung dienen nicht mehr beliebige Interferenzen, sondern annähernd geradlinige und äquidistante Interferenzcurven von regulirbarem Abstand und regulirbarer Richtung, zu dem Zwecke, die Verschiebung der Interferenzen gegen eine feste Marke, die Fizeau durch Schätzung fand, nun mikrometrisch messen zu können.

Ueber die Bedingungen, die zur Erzeugung geradliniger und äquidistanter Streifen erfüllt werden müssen, sowie über die Art der Messung wird V, C und E, sowie VII, C näher Aufschluss geben.

V. Beschreibung des Abbe'schen Dilatometers und seiner Theile.

Das Vorstehende gibt das Schema, nach welchem der Apparat anzuordnen ist.

Fig. 1 stellt bis auf das kleine Beobachtungsfernrohr einen verticalen Durchschnitt des Dilatometers dar. Das Beobachtungsfernrohr mit der Drehvorrichtung ist gezeichnet, wie es sich von vorn gesehen darstellt.

Fig. 2 gibt einen horizontalen Durchschnitt der Messvorrichtung mit Collimatorfernrohr.

Fig. 3 stellt den Apparat von oben gesehen dar. Die Construction desselben ist nun des näheren folgende.

A. Allgemeines. Auf einem gusseisernen Träger *A*, der an der Wand in Manneshöhe befestigt ist, ruht eine eiserne 30 cm lange, 5 cm breite Schiene *B*, die den Apparat — das Spectroskop mit der Messvorrichtung und die Büchse mit dem Interferenzapparat — trägt. An der Schiene sind

zwei Arme *CC* befestigt, die an dem oberen Ende mit Lagern D_1 versehen sind, in denen sich das Spectroskopfernrohr *D* vermittelst einer Gabel *a* in verticaler Richtung nach oben oder unten drehen kann. Die Schraube *E* hält das Fernrohr in einer bestimmten Höhe, der Doppelarm *FF* dient zur Führung des Fernrohrs.

In einer kreisförmigen Oeffnung *G* von 20 mm Durchmesser der Schiene sitzt zunächst ein kurzes Messingrohr *H*, in dieses ist nach unten hin ein längeres Porzellanrohr *T* eingekittet, das wieder einen Messingtubus mit der sich anschliessenden messingenen Büchse *K* trägt. In der Büchse steht dann auf dem Deckel derselben der Interferenzapparat *L*. Das Porzellanrohr musste eingefügt werden zur Einschränkung der Wärmeableitung bei höheren Temperaturen. Um das Eindringen kalter Luft in die Büchse zu verhindern, ist sie nach oben hin durch eine planparallele Glasplatte *M* abgeschlossen. Der Deckel *N* der Büchse ist in diese gut eingeschliffen und wird durch ein Ueberwurfstück mit Schraube gehalten.

Der Prismensatz des Spectroskops besteht aus zwei nahe congruenten Prismen $P_1 P_2$, die vollständig symmetrisch zur Drehaxe D_1 des Fernrohrs liegen. Ihre Kanten liegen horizontal und senkrecht zur Fernrohraxe. Jedes der Prismen ist in einer messingenen Fassung befestigt. P_1 steckt auf dem Fernrohr, unmittelbar hinter dessen Objectiv *O* und wird also mit dem Fernrohr um D_1 gedreht. P_2 steckt auf dem messingenen Tubus *H* auf, ist also nicht um die Drehaxe D_1 drehbar. Beide Prismen können aber mit ihren Fassungen zum Zwecke der Justirung des Dilatometers, P_1 in einer Verticalebene, P_2 in einer Horizontalebene, in den Tuben, auf denen sie aufgesteckt werden, gedreht werden.

B. Spectroskop. Es besteht aus dem Prismensatz $P_1 P_2$ und dem Collimatorfernrohr *D*. Dieses letztere ist aus einem achromatischen Fernrohrobjectiv *O* von circa 300 mm Brennweite und einer zur Beobachtung und Einstellung des Spectrums dienenden Lupe *l* zusammengesetzt. Für Beobachtung der Interenzstreifen wird diese Lupe durch ein kleines Fernrohr l_1 ersetzt, dessen Ocular wieder jene Lupe ist.

Die Wirkung des Spectroskops ergibt sich leicht aus

dem gezeichneten Strahlengang. In der Focalebene des Objectivs *O* nämlich sitzt ein kreisförmiges Diaphragma d_1 (Fig. 2), dessen eine Hälfte durch ein kleines total reflectirendes Prisma *p* verdeckt ist. Das Prisma beleuchtet diese verdeckte Hälfte mit Licht aller in der ausserhalb des Apparates stehenden Flamme oder Geissler'schen Röhre vertretenen Wellenlängen. Diese verdeckte Hälfte kann also als Lichtquelle angesehen werden. Das Objectiv *O* sendet dieses Licht als paralleles auf die Prismen; diese besorgen die spectroskopische Zerlegung, erzeugen also das Spectrum und bringen ausserdem eine Ablenkung des Lichtstrahls hervor, die für Na-Licht ungefähr 90° beträgt. Liegt also das Collimatorfernrohr horizontal, so wird jetzt das Na-Licht senkrecht nach unten auf den in der Büchse befindlichen Interferenzapparat geworfen. Wäre nun an Stelle des Interferenzapparates zunächst nur eine reflectirende Fläche vorhanden, so würde das senkrecht auffallende Na-Licht, senkrecht reflectirt, denselben Weg rückwärts machen, und es würde somit jetzt in der freien Hälfte des Diaphragmas das Bild der anderen, Licht aussendenden erscheinen. Dieses Bild wird mit der Lupe betrachtet. Jede andere Farbe wird aber dann mehr oder weniger abgelenkt wie Natrium vermöge der Ausbreitung des Spectrums. Li-Licht z. B. wird schwächer abgelenkt; gelangt also bei der betrachteten Lage des Fernrohrs nicht genau senkrecht nach unten. Es trifft die horizontale spiegelnde Fläche unter schiefer Incidenz und wird also nach der Reflexion an jener in der Brennebene des Objectivs ein Bild erzeugen, welches nicht mehr in der freien Hälfte des Diaphragmas auftritt, also unsichtbar bleibt. Dasselbe tritt für Licht kleinerer Wellenlänge ein. Auch dieses ist für die betrachtete Fernrohrstellung unwirksam.

Durch diese Anordnung ist also eine einzelne Farbe aus dem Spectrum (für den betrachteten Fall Na) abgesondert. Diese Absonderung ist aber abhängig von der Grösse der Dispersion der Prismen und von dem Durchmesser der angewendeten Diaphragmenöffnung. Die Gläser sind so gewählt, dass Na—Li oder Na—Th oder Hg gelb—Hg grün auch bei einer Diaphragmenöffnung von 6—7 mm noch vollständig getrennt erscheinen.

Soll eine andere Farbe reflectirt werden, so ist wie bei jedem Spectrometer das Fernrohr zu drehen, für Licht grösserer Wellenlänge nach oben, kleinerer Wellenlänge nach unten. Tritt an Stelle der angenommenen reflectirenden Fläche der Interferenzapparat, so werden jetzt, nachdem noch die Lupe entfernt ist, dem Auge durch den freien Theil des Diaphragmas die Interferenzcurven gleicher Dicke erscheinen. Besser noch, als mit blossem Auge, beobachtet man die Interferenzen mit dem kleinen Fernrohr l_1.

Durch die ganze *spectroskopische Anordnung* ist also Folgendes erreicht: Wir haben *streng monochromatisches* Licht aus *Lichtquellen*, *die an sich gar nicht monochromatisch zu sein brauchen.* Durch die *spectroskopische Zerlegung* ist eine *Isolirung* der den einzelnen in der Flamme vertretenen Wellenlängen entsprechenden *Interferenzsysteme* erreicht durch Ablenkung des *ganzen Spectrums bis auf eine helle Linie.* Durch eine Drehung des Spectroskops um die Axe kann man *successive* auf die verschiedenen hellen Linien des Spectrums und damit auf die ihnen entsprechenden Interferenzsysteme übergehen.

C. Interferenzapparat. Der Interfrenzapparat L besteht aus dem metallenen Dreifuss t, der zu untersuchenden Substanz s und der Deckplatte g. Der Dreifuss ist aus sehr langsam gekühlten Stahl hergestellt, das Tischchen desselben ist zum Zwecke absoluter Beobachtungen auf der einen Seite gut polirt; — auf der anderen Seite trägt es auf einem kleinen Ring drei vorspringende Knöpfchen k. Drei eine Schrauben σ, die das Tischchen nahe dem Umfang, symmetrisch angeordnet, durchsetzen, sind an den Enden schwach zugespitzt. Die Länge der Schrauben beträgt 30 mm, der Durchmesser des Tischchens 36 mm.

Die zu untersuchenden Körper s werden auf cylindrische Form gebracht, mit nahezu parallelen Flächen, von 15 mm Durchmesser und circa 10 mm Länge. Die eine Fläche ist sehr *gut plan geschliffen und polirt*, die andere auch gut plane Fläche hat in der Mitte einen schwach concaven Ausschliff, der schwarz gefärbt ist, um die Reflexion an dieser Stelle zu vermeiden.

Die Deckplatte g endlich ist eine *schwach keilförmige*

cylindrische Glasplatte, circa 4 mm dick, 40 mm Durchmesser, mit einem kleinen Silberscheibchen *g* (Fig. 1) in der Mitte der einen Fläche, das als Marke zur Bestimmung der Lage des Interferenzsystems dient. Die Seite mit dem Silberscheibchen ist ebenfalls sehr gut plan geschliffen und polirt. Das Silberscheibchen wird erzeugt, indem zuerst die ganze Fläche versilbert und dann das Silber bis auf einen Kreis von 0,75 bis 1 mm Durchmesser in der Mitte weggenommen wird.

Nehmen wir an, der Interferenzapparat sei justirt (VI, A), also bei relativen Messungen der zu untersuchende Körper mit der gut planen, polirten Fläche nach oben, auf die drei vorspringenden Knöpfchen des Tischchens aufgelegt; auf die Schrauben die Deckplatte, mit der gut planen Fläche und dem Silberscheibchen nach unten, gelegt, sodass zwischen Körper und Platte eine Luftschicht von geringer Dicke (bei sämmtlichen Messungen nicht über 0,2 mm, meist nur wenige Hundertstel) vorhanden ist. Diese Luftschicht wird dann vermöge der planen Beschaffenheit der sie begrenzenden Flächen im allgemeinen ein Luftkeil, im speciellen eine planparallele Schicht sein. Denken wir uns ferner, der Beleuchtungsapparat sende Licht in der V, B, resp. D beschriebenen Weise auf das Tischchen, z. B. Na-Licht. Vermöge der schwach keilförmigen Form der Deckplatte wird das an der oberen Seite derselben reflectirte Licht gar nicht zugleich mit dem an den anderen Flächen reflectirten in den offenen Theil des Diaphragmas gelangen, sondern seitlich abgelenkt werden, also vom Diaphragma verdeckt bleiben. Es gelangen nur die an der unteren Fläche der Deckplatte und der oberen des Körpers reflectirten Strahlen, also das hierdurch erzeugte Interferenzsystem in die freie Hälfte des Diaphragmas. Die Strahlen, die auf das Silberscheibchen fallen, werden an diesem sofort reflectirt, gelangen gar nicht in den Luftkeil, und es wird dann in der Mitte des Gesichtsfeldes des kleinen Beobachtungsfernrohrs eine kreisförmige helle Marke zugleich mit dem Interferenzsystem erscheinen. Dieses Interferenzsystem wird sich ferner vermöge des *Luftkeils* und der *genau planen* Beschaffenheit der den Luftkeil bestimmenden Flächen als *geradlinige und äquidistante Streifen* darstellen,

deren Abstand nur von der Grösse des durch die Schrauben regulirbaren Luftkeils abhängt. (Vergl. Fig. II p. 466).

Die Bedingung der genau planen Oberfläche des zu untersuchenden Körpers kann zuweilen nicht oder nur schwer erfüllt werden. Aber ohne Eintrag der Genauigkeit genügt es in diesem Falle, den Körper mit einem gut planen Zusatzstück, etwa einer dünnen Quarzplatte, zu versehen und den Luftkeil dann zwischen dem Quarz und der Deckplatte herzustellen. Die Versuche, die Hr. Prof. Abbe auch in dieser Weise angestellt, zeigten die gleiche Sicherheit in den Resultaten.

Durch die *besondere Beschaffenheit der Oberflächen des Körpers und der Deckplatte* gelingt es also, *annähernd geradlinige und äquidistante Streifen* herzustellen, deren *Abstand* durch die *Schrauben regulirt* werden kann, ebenso wie deren *Richtung*, da ja die Streifen stets parallel der Kante des Luftkeils verlaufen.

D. Beleuchtungsapparat. In dem grössten Theil der von mir angestellten Versuche kamen nur Na-, Li- Th-Licht zur Verwendung, mit den auf Luft bezogenen Wellenlängen:

Li $670{,}5 . 10^{-6}$, Na $589{,}2 . 10^{-6}$, Th $534{,}8 . 10^{-6}$.

Da aber Th-Salze äusserst flüchtig, deren Dämpfe auch schädlich sind, ferner die Li-Flamme nicht immer gleich intensiv brannte, so wurde in dem letzten Theile der Untersuchung nur noch das Licht der Geissler'schen Röhren, und zwar H und Hg-Röhren benutzt. Die Wellenlängen der benutzten Linien sind:

H_α $656{,}2 . 10^{-6}$, Hg $577{,}8 . 10^{-6}$, Hg_α $546{,}1 . 10^{-6}$.

Hg kam in Wasserstoffröhren zur Anwendung.

In Bezug auf Na und Hg ist noch zu bemerken, dass beides Doppellinien sind. Die Dispersion der Prismen war genügend, um die verschiedenen Farbencomplexe, also Roth, Gelb, Grün voneinander zu isoliren, nicht aber, um auch die Doppellinien zu trennen. Es musste deshalb bei der Einstellung des Interferenzapparates (VII, A.) Rücksicht auf die dichromatische Eigenschaft beider Linien genommen werden. In dem zu bauenden definitiven Apparat wird aber beabsich-

tigt, auch diese Doppellinien zu trennen. Es gelingt dies durch Einfügen eines Prismas à vision directe zwischen den Prismen P_1 und P_2.

Die Flammenfärbung mit Na, Li, Th geschah auf folgende Weise. Kleine Ringe aus feinem Eisendraht wurden mit den Salzen (bei Na und Li in Lösung, Th in fester Form) gut getränkt und dann auf einen regulirbaren Bunsenbrenner vor das Dilatometer gebracht. Diese Ringe gaben für längere Zeit ziemlich constante intensive Beleuchtung. Vorversuche hatten gezeigt, dass sich Salzperlen, wie sie sonst zur Flammenfärbung üblich sind, zu wenig bewährten. Das Licht fiel nun senkrecht auf das kleine totalreflectirende Prisma p vor der einen Hälfte des Diaphragmas des Collimatorfernrohrs D und beleuchtete diese verdeckte Hälfte.

Hr. Ebert beschreibt in seiner Abhandlung: „Ueber die Abhängigkeit der Wellenlänge des Lichtes von seiner Intensität"[1]), wo er einen ganz ähnlichen Gegenstand in ähnlicher Gesammtanordnung behandelt, eine Reihe von Arten der Flammenfärbung, die sich auch hier als zweckmässig würden erwiesen haben. Da aber die Ebert'sche Ausführung der Flammenfärbung immerhin einigermassen complicirt ist, so konnte von ihrer Anwendung abgesehen werden, da ja auch die Färbung mittelst Eisendrahtring genügte.

Die Geissler'schen Röhren waren von Hrn. Haack in Jena hergestellt, und zwar in einer neuen, durchaus empfehlenswerthen Form, wie sie bereits auch seit längerer Zeit in der optischen Werkstätte von Carl Zeiss in Jena zur Verwendung gelangen. Zwei weitere verticale Röhren sind durch eine enge horizontale Capillare verbunden. Der Inductionsstrom bringt durch zwei Aluminiumspiralen den H, resp. Hg-Dampf zum Leuchten. Die Capillare wird vermöge ihres engen Querschnitts in sehr intensivem Licht erscheinen, das durch eine Linse dann auf das totalreflectirende Prisma p geworfen wird.

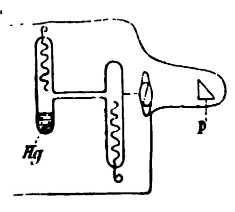


Fig. I.

1) Ebert, Wied. Ann. 32. p. 337. 1887.

Von dem Prisma p geht das Licht in der unter B. beschriebenen Weise weiter.

E. Vorrichtung zum Messen der Streifenbreite. Ist der Interferenzapparat in der Büchse gut eingestellt und mit Hülfe des Spectroskops mit monochromatischem Licht beleuchtet, so erscheint dem blossen oder besser dem mit dem kleinen Fernrohr l_1 bewaffneten Auge eine Reihe abwechselnd dunkler und heller (je nach der Wellenlänge rother, gelber, grüner) geradliniger und äquidistanter Streifen. (Vgl. Fig. II.) Der Luftkeil ist so regulirt, dass ungefähr 7 bis 8 dunkle Streifen sichtbar wird. In der Mitte dieses Systems von Interferenzen ist zugleich mit diesen das leuchtende Silberscheibchen Ag sichtbar. Ist nun der Apparat mit einer Vorrichtung versehen, die gestattet, das Beobachtungsfernrohr bei sonstiger Unveränderlichkeit aller anderen Theile um eine verticale Axe zu drehen, so kann man, wenn das Streifensystem parallel der Collimatorfernrohraxe liegt, wie bei den Versuchen, successive mit dem Beobachtungsfernrohr von einem Sreifen zum anderen, von rechts nach links und umgekehrt gehen.

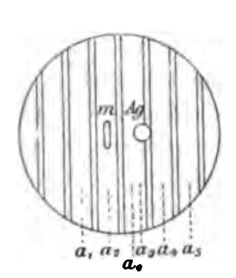


Fig. II.

Fig. 2 gibt einen horizontalen Durchschnitt dieser Drehvorrichtung. Innerhalb des kleinen Fernrohrs l_1, zwischen Objectiv und Ocular ist ein Glasplättchen d_1 mit einer kleinen schwarzen Marke m, etwa 0,5 mm breit, 2 mm lang, angebracht. Das Plättchen liegt so, dass m zugleich mit dem Silberscheibchen Ag und dem Fransensystem scharf erscheint. Durch die Schraube E' kann man das Fernrohr l_1 um D_2 drehen. Die Gegenfeder E_2 presst die Platte mit dem Fernrohr fest gegen die Schraube E' an. Man kann also die Marke successive auf die einzelnen hellen, resp. dunklen Streifen, sowie auf die Mitte des Silberscheibchens einstellen. An der Mikrometerschraube E' — dieselbe trägt eine Theilung von 0—100 von 5 zu 5 Theilen, von denen Fünftel mit

Sicherheit abgelesen werden — gegen den festen Arm a kann man die successiven Einstellungen ablesen. Bei den Beobachtungen wurde die Marke stets auf die Mitte der hellen Streifen eingestellt, da das Auge deutlicher die Gleichheit eines hellen Saumes zu beiden Seiten der Marke, als bei Einstellung auf die dunklen Streifen die Gleichheit eines dunklen Saumes erkennen kann.

Das Verfahren der Messung der Streifenbreite, sowie des Abstandes des Silberscheibchens von dem Schwerpunkt des Streifensystems behandelt VII, B.

VI. Justirung des Dilatometers.

Die Operationen, die zur Vorbereitung der wirklichen Beobachtungen nöthig sind, erstrecken sich:

A. auf die Regulirung des Interferenzapparates in Hinsicht auf Lage und Grösse des Luftkeils;

B. auf die Justirung des Spectroskops in Hinsicht auf Stellung des Collimatorfernrohres und der Prismen.

A. In Bezug auf die Regulirung des Interferenzapparates möge Folgendes mitgetheilt werden. Durch Einstellung der drei Schrauben des eisernen Dreifusses, auf dem der zu untersuchende Körper ruht, bringt man zunächst die obere Fläche des Körpers zum Contact mit einer auf die Schraubenspitzen aufgelegten Planplatte. Durch Drehen der Schrauben entfernt man dann diese Platte von Substanz, sodass zwischen ihnen sich eine dünne Luftschicht gebildet hat, und ersetzt nun diese Platte durch die Deckplatte, mit dem Silberscheibchen nach dem Körper zu gerichtet. Bei Anwendung von Na-Licht ist nur Acht zu haben, dass der Abstand der Deckplatte und des Körpers, d. h. die Luftdicke, sich nicht einem Multiplum von $500\frac{1}{2}\lambda$ nähert, damit sich nicht die von der Doppellinie des Na herrührenden Interferensysteme aufheben. Eine gleiche Bemerkung gilt für die Beobachtung mit der gelben Hg-Linie. Von der Erfüllung dieser Bedingung überzeugt man sich leicht durch eine Messung der Luftdicke mit dem Dickenmesser (VII, E.).

Die weitere Einstellung des Interferenzapparates geschieht

mit dem Hülfsapparat Fig. 4. An einem Stative ist ein gewöhnliches Spectroskopfernrohr vertical befestigt. Die Einrichtung desselben, die mit der in V B beschriebenen fast identisch, ergibt sich zur Genüge aus der Zeichnung. Nur ist hier in der Focalebene des Objectivs nicht die eine Hälfte eines Diaphragmas, sondern nur ein verstellbarer Spalt *s* leuchtend. Wird der Interferenzapparat mit Hülfe dieses Fernrohres beleuchtet, so erscheinen im freien Theile des Diaphragmas zugleich drei Bilder des Spaltes, die mit der Lupe *l* betrachtet werden, entstanden durch Reflexion an der oberen (*a*) und unteren (*b*) Seite der Deckplatte, sowie an der oberen Fläche des Körpers (*c*). Die Entstehung des Bildes an der unteren Körperfläche ist ja durch die schwach concave Form (bezüglich Schwärzung) gehindert. Es wurde bei sämmtlichen Versuchen der Luftkeil so regulirt, dass die drei Bilder die Lage Fig. III hatten. Die Kanten des Glas- und Luftkeils sind dann parallel. Je nachdem *b* und *c* mehr oder weniger übereinander lagern, hat der Luftkeil einen kleineren oder grösseren Winkel, und ist damit der Abstand zweier aufeinander folgender Interferenzstreifen grösser oder geringer. Der Abstand wurde so gewählt, dass er für Na-Licht nahe doppelt so breit wie die kleine Marke *m* des Beobachtungsfernrohres war.

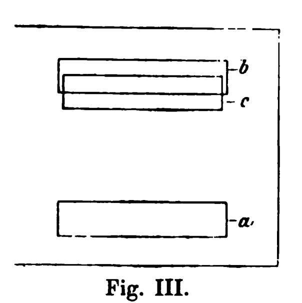


Fig. III.

Die Regulirung des Interferenzapparates ist damit beendet; man bringt das Tischchen in die Büchse, sodass die Kante des Luftkeils parallel mit der Collimatorfernrohraxe liegt.

Durch diese Regulirung ist die Lage des Luftkeils vollkommen bestimmt. Man hat nur noch zu berücksichtigen, dass das Fernrohr umkehrt. Tritt dann durch eine Temperaturvariation eine Wanderung des Streifensystems ein, so genügt eine Beobachtung des Sinnes der Wanderung, um zu wissen, ob die Luftdicke wächst oder abnimmt, ob sich also der Körper schwächer oder stärker als das Tischchen ausdehnt.

B. Der zweite Theil der Justirung bezieht sich auf das Spectroskop. Dasselbo ist nach Regulirung des Interferenzapparates so zu stellen, dass für die gewünschte Wellenlänge das Interferenzsystem im kleinen Beobachtungsfernrohr gut sichtbar ist. Zur Regulirung und Controle der Beleuchtung entfernt man zunächst Prisma P_1 (Fig. 1), sieht durch das Objectiv O des Fernrohres D nach dem Diaphragma, genauer nach der durch das totalreflectirende Prisma p verdeckten Hälfte, hin und stellt die Licht gebende Flamme oder Geissler'sche Röhre so, dass diese Diaphragmenhälfte im ganzen Umfange der Objectivöffnung hell erleuchtet erscheint. Es wird nun das kleine Fernrohr l_1 durch die Lupe l ersetzt, Prisma P_1 wieder auf den Tubus von D aufgesteckt, die Kanten beider Prismen nahezu senkrecht zur Fernrohraxe gedreht und das Collimatorfernrohr gehoben, resp. gesenkt und zugleich Prisma P_1 in der Verticalebene gedreht, bis in der freien Diaphragmenhälfte das Bild oder wenigstens ein Theil desselben, der anderen leuchtenden Hälfte erscheint. Durch die Schraube E wird das Fernrohr in dieser Lage fixirt. Beim Drehen des Prismas P_1 werden successive drei Bilder erscheinen, je nachdem das Licht an der oberen und unteren Seite der Deckplatte oder der oberen Fläche des Körpers reflectirt wird. Die beiden letzten Bilder werden mehr oder weniger zusammenfallen. Man stellt Prisma und Fernrohr so, dass gerade das durch Reflexion an der unteren Fläche der Dekplatte entstandene Bild die freie Hälfte des kreisförmigen Diaphragmas ausfüllt. Wird jetzt die Lupe l wieder durch das Fernrohr l_1 ersetzt, so sieht das Auge die auf p. 466 skizzirte Erscheinung.

Will man bei der Beobachtung von Licht einer Wellenlänge zu dem anderer Wellenlänge übergehen, so ist nur der Flamme die betreffende Färbung zu ertheilen, resp. die entsprechende Geissler'sche Röhre vor das total reflectirende Prisma zu bringen und das Collimatorfernrohr so weit zu heben oder zu senken, bis wieder die Streifen erscheinen. Da die Grösse dieser Hebung oder Senkung durch Versuche bestimmt ist, bietet dieser Uebergang von einer Farbe zur anderen keine Schwierigkeit.

Damit sind sämmtliche Vorbereitungsoperationen be-

endet, und die Beobachtung kann beginnen. Zu dem Verfahren, das bei der Beobachtung einzuschlagen, wenden wir uns jetzt.

VII. Verfahren bei der Messung und Verwerthung der Messungsresultate.

Die Beobachtung zerfällt in mehrere Theile. Es ist zunächst:

A. Temperaturbestimmung bei Beginn und Ende des Versuches, sowie die dazwischen verlaufende Temperaturvariation vorzunehmen;

B. die Streifenbreite, sowie der Abstand des Schwerpunktes des Interferenzsystems vom Silberscheibchen für jede Temperatur zu ermitteln und dies

C. zum Zwecke der Bestimmung der Bruchtheile und Berechnung der ganzen Multipla der Streifenbreite, die bei Uebergang von einer Temperatur zu einer anderen an der festen Marke, dem Silberscheibchen, vorbeigewandert sind und

D. eventuell zur Berechnung der absoluten Luftdicke.

E. Schliesslich sind zur Berechnung der gesuchten Ausdehnungscoëfficienten noch einige Längenmessungen erforderlich.

A. Ist der Apparat justirt, so ist dem Interferenzapparate die gewünschte Temperatur zu ertheilen. Bei Beginn der Versuche wurden nur mittlere Ausdehnungscoëfficienten der Substanzen bestimmt, also nur bei 0° und Siedetemperatur des Wassers beobachtet. Dazu wurde die Büchse, die den Interferenzapparat enthält, ungefähr bis zum Beginn des Porzellanrohres einmal mit einem doppelwandigen Holzkübel mit fein gestossenem Eis umgeben, im anderen Falle in einem doppelwandigen Siedegefäss, dessen Wasserniveau durch Verbindung mit einer Mariotte'schen Flasche auf constanter Höhe gehalten wurde, mit Dämpfen siedenden Wassers.

Das Dilatometer, das bei den Versuchen zur Verfügung stand, war als provisorischer Apparat nicht eben sehr fest gebaut, und kleine Erschütterungen waren im Stande, an dem Interferenzapparate Verschiebungen eintreten zu lassen. Bei dem häufigen Wechsel von Eis- und Siedegefäss traten

denn auch zuweilen solche Erschütterungen ein; die Beobachtungen waren dann unbrauchbar. In der Folge wurde deshalb von der Anwendung der Eis- und Siedegefässe abgesehen und die Beobachtungen bei zwischen 0 und 100° liegenden Temperaturen ausgeführt, nachdem bereits durch Vorversuche der mittlere Ausdehnungscoëfficient ermittelt war. Der Apparat wurde, wieder etwa bis zum Porcellanrohr, in ein grosses doppelwandiges Messinggefäss gesetzt, dessen äusserer und innerer Cylinder mit Wasser vollständig gefüllt war. Der äussere Cylinder war bis auf eine kleine Oeffnung im Deckel, in der eine Glasröhre als Thermometer steckte, geschlossen; in der Wandung aber für die Temperaturregulirung ein D'Arsonval'scher Thermostat eingelöthet. Der Thermostat functionirte so gut, dass das Thermometer im inneren Cylinder, dessen Temperatur bei stationärem Zustande kaum mehr als 0,1—0,2° von der des Interferenzapparates abweicht, nie grössere Schwankungen als 0,15° ganze Stunden hindurch zeigte. Dies war aber hinreichend für die Beobachtungen, da der provisorische Apparat für diese Temperaturschwankungen nicht hinreichend empfindlich war.

Zunächst wurde bei stationärem Zustande das Interferenzsystem auf die in VII, B. angegebene Art bei Zimmertemperatur (4—15° C.) beobachtet, dann wurde dem Gefäss mit dem Thermostaten die gewünschte Temperatur ertheilt und der Thermostat hierauf in Function gesetzt. Nach Eintritt des stationären Zustandes (etwa nach drei Stunden) geschah wieder die Ablesung. Die Beobachtungen wurden in der Regel bei Zimmertemperatur, bei einigen zwischen diesen und 80° liegenden Temperaturen und bei 80° selbst angestellt und der Controle wegen rückwärts die Messungen wiederholt.

B. Es ist die einer bestimmten Temperaturvariation $t' - t$ entsprechende Temperaturverschiebung f zu ermitteln. Die Bruchtheile der Fransenbreite ergeben sich direct als Differenz der durch Beobachtung erhaltenen Abstände des Silberscheibchens gegenüber dem Schwerpunkt der Interferenzen; die ganzen Multipla werden mittelst einer Tabelle aus den Ablesungen berechnet. Bei einer bestimmten Tem-

peratur nach Eintritt des stationären Zustandes beobachtet man das Interferenzsystem so: Man stellt die Marke im Beobachtungsfernrohr successive auf die Mitte von fünf hellen Streifen des Systems (a_1 a_2 a_3 a_4 a_5 vgl. Fig. II p. 466), sowie auf die Mitte des Silberscheibchens a_0 ein und notirt die diesen Einstellungen entsprechenden Zahlen der Mikrometerschraube. Der Controle wegen wird die Ablesung rückwärts wiederholt. Die fünf aufeinander folgenden Streifen wurden so gewählt, dass das Silberscheibchen sich zwischen dem dritten und vierten Streifen befand. Die Unsicherheit der Einstellung war gering. Mehrere aufeinander folgende Einstellungen auf das Silberscheibchen wichen z. B. nie mehr als $\pm 0{,}01$ Schraubenumdrehungen ab.

Aus den gemachten Ablesungen hat man direct den mittleren Werth des Streifenabstandes, gemessen in der willkürlichen Einheit der Schraubenumgänge, sowie den Abstand des Silberscheibchens von dem nächst vorangehenden oder folgenden hellen Streifen oder damit den Abstand von Schwerpunkt des Interferenzsystems und Silberscheibchens, diesen Abstand als Bruchtheil der Streifenbreite.

Die Ablesungen erfolgen für mindestens *zwei Lichtarten;* zur *Controle*, sowie zur *Berechnung von absoluter Luftdicke* ist noch die Ablesung für eine *dritte* Lichtart nöthig, z. B. Na, Li, Th oder H, Hg, Hg. Die erste Lichtart wird am Schlusse nochmals beobachtet, um zu constatiren, dass während der Dauer der Ablesung (insgesammt vielleicht 10 m) keine Verschiebung des Interferenzapparates eingetreten ist. Folgendes Beispiel diene zur Erläuterung:

Quarz, parallel der Axe geschnitten. 8. Januar 1888. 9 Uhr vormittags.

$t = 8{,}53^\circ$ C.

	Na		Li		Th		Na	
a_1	0,09	10	0,10	12	0,20	10	0,96	95
a_2	0,82	80	0,85	87	0,80	74	0,70	70
a_3	1,59	53	1,60	62	1,45	38	2,42	38
(a_0)	1 (90)	(90)	2 (00)	(01)	1 (80)	(77)	2 (76)	(76)
a_4	2,30	27	2,44	46	2,08	03	3,12	12
a_5	3,05	02	3,25	28	2,72	70	3,92	88

Die Zahlen in den Verticalcolumnen geben die Stellung der Mikrometerschraube bei Coincidenz von Marke und einem

hellen Streifen ($a_1 \ldots a_5$), resp. dem Silberscheibchen (a_0). Die Zahl der ganzen Schraubenumdrehungen wird nach der Messung ergänzt, da bei sämmtlichen Versuchen der Abstand zweier Streifen für Na-Licht nie 1,00 Umdrehung überstieg.

Aus den Ablesungen ergibt sich der mittlere Werth des Streifenabstandes gleich:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{a_5 - a_1}{4} + \frac{a_5' - a_1'}{4}\right); \text{ also für Na } 0{,}74, \text{ Li } 0{,}79, \text{ Th } 0{,}64;$$

die mittlere Entfernung des Silberscheibchens aber von dem zunächst vorangehenden hellen Streifen stellt sich dar durch:

$$\frac{2 a_0}{2} - \frac{2(a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5)}{10}; \text{ also für Na } 0{,}34, \text{ Li } 0{,}35, \text{ Th } 0{,}38.$$

Somit der Abstand des Schwerpunktes der Streifen vom Silberscheibchen gemessen als Bruchtheil der Streifenbreite:

$$\text{für} \quad \text{Na} = \frac{0{,}34}{0{,}74} = 0{,}46, \quad \text{Li} = \frac{0{,}35}{0{,}79} = 0{,}44, \quad \text{Th} = \frac{0{,}38}{0{,}64} = 0{,}59.$$

Bei einer nun eintretenden Temperaturvariation werden im allgemeinen die Interferenzstreifen über das Gesichtsfeld wandern, während das Silberscheibchen seine Stellung beibehält, wenn nicht äussere Erschütterungen auf den Interferenzapparat wirken. Nach Eintritt des stationären Zustandes wird die Marke gegenüber dem Fransensystem eine andere Lage einnehmen, wenn nicht gerade eine ganze Anzahl von Streifen über die Marke gewandert sind. Diese neue Lage wird wiederum für *mindestens zwei Lichtarten, deren Beobachtung aber auch zur Ermittelung der Fransenverschiebung ausreicht*, bestimmt.

C. Aus den Einzelbeobachtungen für jede Temperatur wird die Streifenverschiebung beim Uebergange von einer Temperatur zur anderen auf Grund folgender Ueberlegung rechnerisch ermittelt. Durch die Regulirung des Interferenzapparates ist die Lage des Luftkeils und damit zugleich bestimmt, zu welchen Stellen der Luftschicht Drehungen der Mikrometerschraube im Sinne des Uhrzeigers führen. Nehmen wir an zu Stellen grösserer Dicke. Dann ist für eine bestimmte Temperatur die Dicke der Luftschicht gerade unter dem Silberscheibchen für Licht einer bestimmten Wellenlänge:

$$d = (m + \tfrac{1}{2} + \alpha)\frac{\lambda}{2},$$

wo m eine ganze Zahl, α der Abstand von Marke und Schwerpunkt der Streifen bedeutet. Diese Gleichung gilt für jede Temperatur t und Wellenlänge λ. Also etwa:

bei t_1 $\quad d_0 = (m_{01} + \tfrac{1}{2} + \alpha_{01})\frac{\lambda_1}{2} = (m_{02} + \tfrac{1}{2} + \alpha_{02})\frac{\lambda_2}{2},$

" t_2 $\quad d_t = (m_{t,1} + \tfrac{1}{2} + \alpha_{t,1})\frac{\lambda_1}{2} = (m_{t,2} + \tfrac{1}{2} + \alpha_{t,2})\frac{\lambda_2}{2}.$

Ist mit hinreichender Genauigkeit die Wellenlänge gegeben, so resultirt leicht aus diesen Gleichungen die Differenz $\Delta d = d_t - d_0$ der Luftdicken bei den verschiedenen Temperaturen, d. h. aber, wir erhalten die gewünschte Streifenverschiebung f.

Es ist: $\Delta d = d_t - d_0$

$$= \frac{\lambda_1}{2}(\underbrace{m_{t1} - m_{01}}_{n_1} + \underbrace{\alpha_{t1} + \alpha_{01}}_{\alpha_1}) = \frac{\lambda_2}{2}(\underbrace{m_{t2} - m_{02}}_{n_2} + \underbrace{\alpha_{t2} - \alpha_{02}}_{\alpha_2}).$$

$\lambda_1\ \lambda_2$ sind gegebene Grössen, $\alpha_1\ \alpha_2$ beobachtet. Man kann nun entweder für jeden einzelnen Fall die Lösungen $n_1\ n_2$ der diophantischen Gleichung finden. Praktischer ist es, durch Anfertigung einer Tabelle diese Werthe rein mechanisch aufzusuchen. Jene Gleichung, etwas umgeformt, führt direct auf die Einrichtung dieser Tabelle.

Es kommt:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}(n_1 + \alpha_1) = n_2 + \alpha_2, \qquad \text{oder wenn } \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \mu_1:$$

$$n_1\mu_1 - n_2 = \alpha_2 - \alpha_1\mu_1 = c_1, \qquad \text{wo } c_1 \text{ stets } < 1.$$

Wir fertigen also eine Tabelle an, in deren einer Columne die ganzen Zahlen n_1 (etwa von 0 bis 30); in deren zweiter Columne die zugehörigen $n_1\mu_1$ stehen; für jeden einzelnen concreten Fall sind dann die Werthe $n_1\mu_1$ zu markiren, deren Decimalstelle bis auf eine geringe Abweichung, bei den vorliegenden Versuchen etwa bis auf $\pm 0{,}04$ mit der Decimalzahl c_1 übereinstimmen. Das zu $n_1\mu_1$ gehörige n_1 ist dann die gesuchte ganze Zahl n_1. Im Wesen der diophantischen Gleichungen ist es aber begründet, dass wir nicht eine Zahl n_1, sondern unendlich viele Werthsysteme $n_1\ n_2$ erhalten, die der vorgegebenen Gleichung genügen. Es wird sich aus der unten folgenden Tabelle ergeben, dass bei Na

und Li immer zwei Zahlen n_1 dieser Mannigfaltigkeit die Differenz 8, resp. 9 zeigen; also:

$$n_1, \quad n_1' = n_1 + 8, \quad n_1'' = n_1 + 16, \quad n_1''' = n_1 + 25 \text{ etc.}$$

Welche Zahl n_1 n_1' . . . . . ist die der Wirklichkeit entsprechende?

$\varDelta d = d_t - d_0$ gibt die Differenz der Ausdehnungen von Stahl und Substanz. Der mittlere Ausdehnungscoëfficient von Stahl ist ca. $108 . 10^{-7}$; für $t' - t = 100^0$. Die grösste bei den Versuchen benutzte Temperaturdifferenz würde sich also bei 10 mm Stahl — die gewöhnlich benutzte Länge — um höchstens $30 . \frac{1}{2} \lambda n_0$ verlängern. Andererseits beträgt der lineare Ausdehnungscoëfficient der Glassorten nach allen vorliegenden Beobachtungen nicht mehr als $120 . 10^{-7}$ und nicht weniger als $50 . 10^{-7}$. Daraus folgt, dass n_1 zwischen -4 und $+18$ liegen muss. Zur Bestimmung des Vorzeichens genügt bei Kenntniss der Lage des Luftkeils nur eine kurze Beobachtung, in welchem Sinne beim Erwärmen die Fransen wandern. Ist dies Vorzeichen negativ, so muss n_1 zwischen 0 und -4 liegen. Es ist also damit n_1 vollkommen bestimmt; im anderen Falle liegt n_1 zwischen 0 und 18; da sind im ungünstigsten Falle drei Werthe möglich; eine neue Beobachtung der Ausdehnung für die Temperaturdifferenz $t' - t = 40 - 50^0$ ergibt dann aber, welcher der drei Werthe zu wählen ist.

Da bei Beginn der Versuche Na-, Li-, Th-Licht verwendet wurde, möge jetzt die Tabelle für:

$$\mu_1 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{\text{Na}}{\text{Li}} = \frac{0{,}000\,589\,2}{0{,}000\,670\,2} = 0{,}8787$$

folgen.

I. Na — Li.

n_1	$n_1 \mu_1$	n_1	$n_1 \mu_1$	n_1	$n_1 \mu_1$	n_1	$n_1 \mu_1$	n_1	$n_1 \mu_1$
0	0,00	8	7,03	16	14,06	25	21,97	33	29,00
1	0,88	9	7,91	17	14,94	26	22,85	34	29,88
2	1,76	10	8,79	18	15,82	27	23,72	35	30,75
3	2,64	11	9,67	19	16,69	28	24,60	36	31,63
4	3,51	12	10,54	20	17,57	29	25,48	37	32,51
5	4,39	13	11,42	21	18,45	30	26,36	38	33,39
6	5,27	14	12,30	22	19,33	31	27,24	39	34,27
7	6,15	15	13,18	23	20,21	32	28,12	40	35,15
8	7,03	16	14,06	24	21,08	33	28,99	41	36,03
				25	21,97				etc.

In derselben Weise fertigt man die Tabelle für die Combination zweier beliebig anderer Lichtarten an.

Folgendes Beispiel möge den Gebrauch der Tabelle erläutern. Es wurde beobachtet:

15. Sept. 1889. Quarz, senkrecht zur Axe geschnitten.

Für $t = 0^0$, $\alpha_{01} = 0,25$, $\alpha_{02} = 0,36$,

" $t = 99,97$, $\alpha_{t1} = 0,76$, $\alpha_{t2} = 0,69$,

wo 1 sich auf Na, 2 auf Li bezieht.

Demnach:

$$\alpha_1 = \alpha_{t1} - \alpha_{01} = +0,51, \qquad \alpha_2 = \alpha_{t2} - \alpha_{02} = +0,33.$$

α_1 α_2 haben die richtigen Vorzeichen, da beobachtet wurde, dass sich Stahl mehr ausdehnt, als Quarz. Also:

$$n_1 \mu_1 - n_2 = \alpha_2 - \alpha_1 \mu_1 = 0,33 - 0,51 . 0,88 = -0,12 = +0,88 = c_1.$$

Aus obiger Tabelle entnehmen wir also alle n_1, denen $n_1 \mu_1$ entsprechen, deren Decimalstelle bis auf $\pm 0,04$ c_1 nahe komme, d. h. zwischen:

0,84 und 0,92

liegen. Es resultiren für n_1 die Zahlen:

1, 9, 26, 34 . . . . . .

Da nun Quarz in Richtung der Axe eine Ausdehnung von ca. $80 . 10^{-7}$ hat, so folgt:

$$n_1 = +9, \qquad n_2 = n_1 \mu_1 - c_1 = 7,91 + 0,12 = 8.$$

Demnach, da:

$$\Delta d = d_t - d_0 = (n_1 + \alpha_1) \frac{\lambda}{2} = (n_2 + \alpha_2) \frac{\lambda_2}{2},$$

$$\Delta d = 9,51 \frac{\lambda_1}{2} = 9,51 \mu_1 \frac{\lambda_2}{2} = 8,36 \frac{\lambda_2}{2} \text{ (berechnet).}$$

Beobachtet wurde aber:

$$\Delta d = 9,51 \frac{\lambda_1}{2} \quad \text{und} \quad 8,33 \frac{\lambda_2}{2},$$

im Mittel also:

$$9,50 \frac{\lambda_1}{2} = f \frac{\lambda_1}{2}.$$

In gleicher Weise ist für jede einzelne Beobachtung zu verfahren. Es genügt also *im Princip* zur Berechnung der durch das Silbertheilchen gewanderten Fransenbreite die Beobachtung des Interferenzsystems mit nur *zwei verschiedenen* Lichtarten und Benutzung einer Tabelle.

Im Falle *praktisch* nur Beobachtungen mit zwei Licht-

arten ausgeführt werden können, empfiehlt es sich, wenigstens Lichtarten von *wenig* differenten Wellenlängen zu nehmen. In dem Falle Na — Li liegen zwischen 0 und 30 bereits drei, resp. vier Werthe n_1, die der Gleichung genügen können, von denen aber nur ein Werth der Wirklichkeit entspricht. Würde man z. B. Hg grün und gelb als Lichtquelle benutzt haben, so ergibt sich aus einer hierfür berechneten Tabelle, dass zwischen 0 und 30 nur zwei Werthe liegen. Die Differenz zwischen zwei solchen Werthen beträgt hier schon 18, während sie für Na — Li ja nur 8, resp. 9 betrug.

D. In praktischer Ausführung wird man gut thun, soweit dies ohne Schwierigkeit möglich ist, die Beobachtung auf *drei verschiedene Lichtarten* auszudehnen; einmal der Controle wegen, und dann auch, was eventuell von Wichtigkeit sein kann, zur Berechnung der absoluten Luftdicke e für eine bestimmte Temperatur. Bei Beobachtung mit drei Lichtarten ist die Kenntniss der Lage des Luftkeils ebenso wenig, wie Kenntniss des Vorzeichens der durch das Silberscheibchen gewanderten Streifenbreiten nöthig. Dieses Vorzeichen ergibt die Rechnung selbst. Zur Erläuterung diene das auf p. 476 mitgetheilte Beispiel.

Es war für Na, Th, Li beobachtet:

für $t = 0^0$, $\alpha_{01} = 0{,}25$, $\alpha_{02} = 0{,}36$, $\alpha_{03} = 0{,}37$,
" $t = 99{,}97^0$, $\alpha_{t1} = 0{,}76$, $\alpha_{t2} = 0{,}69$, $\alpha_{t3} = 0{,}85$,

also ist:

$$\alpha_1 = 0{,}51, \quad \alpha_2 = 0{,}33, \quad \alpha_3 = 0{,}48.$$

An Stelle der einen Gleichung p. 476 $n_1\mu_1 - n_2 = \alpha_2 - \alpha_1\mu_1$ treten jetzt zwei:

$$1) \quad n_1\mu_1 - n_1 = \alpha_2 - \alpha_1\mu_1 = c_1,$$
$$2) \quad n_1\mu_2 - n_3 = \alpha_3 - \alpha_1\mu_2 = c_2,$$

wo: $\mu_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_3} = \frac{\text{Na}}{\text{Th}} = 1{,}1015, \quad c_1 = 0{,}12, \quad c_2 = 0{,}13,$

dabei können aber c_1 und c_2 sowohl $\pm$ sein, da ja die Lage des Luftkeils als nicht bekannt vorausgesetzt wird, und demnach in den Grundgleichungen:

$$d = (n + \tfrac{1}{2} + \alpha)\frac{\lambda}{2},$$

α sowohl positiv als negativ sein kann.

Berechnen wir jetzt eine zweite Tabelle für $\mu_2 = 1{,}1015$, so ergibt sich:

$$\text{I.}\quad c_1 = +\,0{,}12,\ \text{also für}\ 0{,}08 - 0{,}16,$$
$$c_2 = +\,0{,}13,\ \ \text{„}\ \ \text{„}\ \ 0{,}09 - 0{,}17.$$

Na — Li	$n_1 = 7,$	24,	32,	40,	48,	57,	65,	73,	90	
Na — Th	$n_1 = 1,$	11,	21,	31,	41,	51,	61,	70,	80,	90 .....

$$\text{II.}\quad c_1 = -\,0{,}12 = 4{,}88,\ \text{also für}\ 0{,}84 - 0{,}92,$$
$$c_2 = -\,0{,}13 = 4{,}87,\ \ \text{„}\ \ \text{„}\ \ 0{,}83 - 0{,}91.$$

Na — Li	$n_1 = 1,$	9,	26,	34,	42 .....
Na — Th	$n_1 = 9,$	28,	38,	48	

Nur solche Werthe n_1 genügen den Gleichungen (1) und (2), die beiden Werthsystemen Na—Li und Na—Th gemein sind; also in diesem Beispiel:

$$n_1 = 9, \qquad n_1 = 90.$$

Da nun n_1 zwischen 0 und 30 liegen muss, so kommt also:

$$n_1 = +\,9, \qquad c_1 = -\,0{,}12, \qquad c_1 = -\,0{,}13.$$

Ausser der Zahl 9, resp. 90 würde es natürlich auch hier wieder eine einfach unendliche Mannigfaltigkeit von ganzen Zahlen n_1 geben, die beide Gleichungen (1) und (2) zugleich erfüllen. Diese Mannigfaltigkeit ist bei Benutzung von Na, Li-, Th-Licht dadurch charakterisirt, dass die Differenz zweier aufeinander folgender Zahlen 99 beträgt.

Die Differenz der Luftdicken resultirt dann wie auf p. 474 durch:

$$\Delta d = (d_t - d_0) = (n_1 + \alpha_1)\,\frac{\lambda_1}{2} = (n_2 + \alpha_2)\,\frac{\lambda_2}{2} = (n_3 + \alpha_3)\,\frac{\lambda_3}{2}$$

$$= 9{,}51\,\frac{\lambda_1}{2} = 8{,}36\,\frac{\lambda_2}{2} = 10{,}47\,\frac{\lambda_3}{2}\ \text{berechnet,}$$

$$= 9{,}51\,\frac{\lambda_1}{2};\quad 8{,}33\,\frac{\lambda_2}{2};\quad 10{,}52\,\frac{\lambda_3}{2}\ \text{beobachtet.}$$

Also Mittelwerth der beobachteten Grössen $9{,}51\,\frac{1}{2}\lambda_1$.

In gleicher Weise verfährt man bei Berechnung der absoluten Luftdicke. Aus:

$$d_0 = (n_{01} + \tfrac{1}{2} + \alpha_{01})\,\frac{\lambda_1}{2} = (n_{02} + \tfrac{1}{2} + \alpha_{02})\,\frac{\lambda_2}{2} = (n_{03} + \tfrac{1}{2} + \alpha_{03})\,\frac{\lambda_3}{2}$$

resultiren auch hier wieder zur Berechnung von n_{01} zwei diophantische Gleichungen:

$$n_{01}\mu_1 - n_{02} = \quad 0{,}06 + \alpha_{02} - \mu_1 \alpha_{01} = c_1,$$
$$n_{01}\mu_2 - n_{03} = -0{,}05 - \alpha_{03} - \alpha_{01}\mu_2 = c_2,$$

wo auch hier $\mu_1 = 0{,}8787$, $\mu_2 = 1{,}1015$.

Für das Beispiel p. 476 würde resultiren, da:

$$\alpha_{01} = 0{,}46, \quad \alpha_{02} = 0{,}44, \quad \alpha_{03} = 0{,}59,$$
$$c_1 = 0{,}11, \quad c_2 = 0{,}03.$$

Ist auch hier wieder $c_1 c_2$ mit einem Fehler $\pm 0{,}04$ behaftet, so hat man demnach solche $n_1 \mu_1$ $n_1 \mu_2$ in den Tabellen zu suchen, deren Decimalstellen zwischen 0,07—0,15, resp. 0,99—0,07 liegen. Es sind dies die Werthe:

Na—Li	$n_{01} =$ 7	24	32	*40*	57	65	73	90 . . . .
Na—Th	$n_{01} =$ 0	10	20	30	*40*	50	69	79 . . . .

Beiden Gleichungen genügt also der Werth $n_{01} = 40$ oder da zwei n_{01} um 99 differiren:

40 139 238 . . . .

Da aus einer directen Längenmessung (die ja nur bis auf circa 0,008 mm genau zu sein braucht):

$$d_0 = 0{,}036 \text{ mm} = 122 \frac{\lambda_1}{2}$$

gefunden wurde, so ist $n_{01} = 139$ die richtige Zahl.

Die Dicke d_0 kommt dann:

$$d_0 = (139 + 0{,}5 + 0{,}46)\frac{\lambda_1}{2} = 139{,}96 \frac{\lambda_1}{2} = 122{,}98 \frac{\lambda_2}{2} = 154{,}16 \frac{\lambda_3}{2}.$$

Beobachtet wurde:

$$d_0 = 139{,}96 \frac{\lambda_1}{2}, \quad 122{,}94 \frac{\lambda_2}{2}, \quad 154{,}09 \frac{\lambda_3}{2}.$$

Ist somit für jede einzelne Temperatur die absolute Luftdicke ermittelt, so ergibt die Differenz je zweier ausser der Anzahl der gewanderten Interferenzstreifen noch den Sinn des Wanderns. Man weiss sofort, welche Ausdehnung überwiegt, die des Körpers oder Tischchens. Auf die absoluten Dicken zurückzugehen, ist praktisch aber noch deshalb von Vortheil, weil die absolute Dicke in die Gleichung für den Ausdehnungscoëfficienten selbst eingeht.

Doch möge hier nochmals hervorgehoben werden, dass *principiell zur Ermittelung der einem gewissen Temperaturübergang entsprechenden Streifenverschiebung die Beobachtung mit nur zwei verschiedenen Lichtarten, also die Benutzung einer Tabelle ausreicht.*

E. Nach p. 456 wurde die Gleichung für die Ausdehnung in folgender Form erhalten:

$$\alpha_{\frac{t'+t}{2}} = \frac{L}{L+e} \cdot \beta_{\frac{t'+t}{2}} \pm \frac{f}{t'+t} \frac{\frac{\lambda}{2}}{L+e}.$$

Hat man entweder durch absolute Messungen, oder indem man auf einem Normalkörper zurückgeht (wie in der vorliegenden Untersuchung) die Constante des Dilatometers, d. h. den Ausdehnungscoëfficienten β, zugleich auch in seiner Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt, so fehlt zur Berechnung von α, des gesuchten Ausdehnungscoëfficienten, jetzt nur noch die Kenntniss der Längen L, $L+e$ oder, wenn e rechnerisch ermittelt, nur L.

Fizeau machte die Längenmessungen durch ein Brunner'sches Hebelsphärometer, welches Zehntausendstel eines Millimeters angab. Das Internationale Messbureau bedient sich des sogenannten Wild'schen Sphärometers. Auch dieses stand für die Messungen zur Verfügung; aus mehreren Gründen wurde aber von seiner Benutzung abgesehen, vielmehr wurde ein von Hrn. Prof. Abbe construirter mikroskopischer Dickenmesser benutzt, der Tausendstelmillimeter abzulesen gestattete. Eine detaillirte Beschreibung desselben soll in der Zeitschrift für Instrumentenkunde erscheinen. Die Längen wurden sicher bis auf 0,002 mm gemessen. Bei einer Streifenverschiebung von $f = 10$, Temperaturdifferenz 100^{0} und $L = 10$ mm macht sich die Unsicherheit der Längenmessung 0,02 mm erst in der 9. Stelle des Ausdehnungscoëfficienten um 6 Einheiten geltend.

Wir haben damit die Beschreibung des Apparates, seiner Theile und deren Wirkungsweise, die Darstellung der Beobachtungsmethode und Berechnungsweise der durch Beobachtung ermittelten Daten beendet und können zu den Beobachtungsresultaten übergehen.

VIII. Beobachtungsresultate.

Die Beobachtungen hatten einmal den Zweck einer vorläufigen Constantenbestimmung des Apparates, des Ausdehnungscoëfficienten des Metalldreifusses, sowie dessen Abhängigkeit von der Temperatur; dann solten auf Grund dieser

Resultate die Ausdehnungscoëfficienten einiger neuerer optischer Gläser untersucht werden.

A. Die Bestimmung der Constanten war, wie alle Bestimmungen, eine relative. Zu absoluten Messungen ist der Apparat ohne einige Abänderungen nicht besonders geeignet. Alle Messungen wurden deshalb auf einen Normalkörper bezogen, einen Körper, von dem zu erwarten, dass er stets in derselben Qualität zu erlangen. Ein solcher Körper ist Quarz. Für Quarz hat Fizeau eine Reihe von Ausdehnungsbestimmungen gemacht, einmal in Richtung der Axe, dann senkrecht dazu. Er gibt ferner die Temperaturcoëfficienten der Ausdehnungscoëfficienten an. Diese von Fizeau gefundenen Werthe wurden der ganzen Beobachtung zu Grunde gelegt.

Es wurde eine grosse Anzahl von Beobachtungen mit Quarz senkrecht und parallel der Axe geschnitten angestellt. Auf die Einzelbeobachtung gehe ich hier nicht ein, ich theile nur die Mittelwerthe aller Beobachtungen mit.

Die Ausdehnungscoëfficienten des Quarzes sind nach Fizeau:

I. Ausdehnung in Richtung der Axe:

$$\alpha_{40} = 781 \,.\, 10^{-8}, \quad \Delta\alpha = 1{,}77 \,.\, 10^{-10},$$

II. Ausdehnung parallel der Axe:

$$\alpha_{40} = 1419 \,.\, 10^{-8}, \quad \Delta\alpha = 2{,}38 \,.\, 10^{-10},$$

sodass also:
$$\alpha_t = \alpha_{40} + (t - 40)\,\Delta\alpha.$$

Der mittlere Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 100° C., β_{50}, der Schrauben des Metalltischchens wurde danach als Mittelwerth einer grösseren Reihe von Beobachtungen ermittelt.

a) Mit Hülfe von Quarz senkrecht zur Axe geschnitten:

$$\text{zu } \beta_{50} = 1079{,}8 \,.\, 10^{-8},$$

b) mit Hülfe von Quarz parallel der Axe geschnitten:

$$\text{zu } \beta_{50} = 1080 \,.\, 10^{-8}.$$

Der Mittelwerth einer grossen Reihe von Beobachtungen, sowohl mittelst Quarz senkrecht als parallel der Axe geschnitten, die zu verschiedenen Zeiten innerhalb zweier Jahre angestellt wurden, ergab sich ferner:

$$\beta_{40} = 1069{,}6 \,.\, 10^{-8}, \quad \Delta\beta = 0{,}96 \,.\, 10^{-10},$$

Werthe, die mit β_{50} bis auf weniger als $^1/_{10}$ Proc. übereinstimmen.

B. Die zur Untersuchung gelangten Glassorten waren:

1) Glas 0,55. Jenaisches Silicat-Crownglas vom Brechungsindex $n_0 = 1,516$,

2) Glas 0,118. Jenaisches Silicat-Flinglas $n_0 = 1,613$,

3) Weiches Thüringer Glas von Greiner und Friedrichs,

4)	Glas 458.	Aluminium-Boratglas	$n_0 = 1,518$,	Versuchs-schmelz. v. Dr. Schott
5)	428.	Blei-Boratglas	$n_0 = 1,573$,	
6)	645^b.	Blei-Boratglas	$n_0 = 1,573$,	
7)	373.	Magnesium-Phosphatglas	$n_0 = 1,504$,	

endlich noch 8) Fluorit.

Bezüglich Glas 428 und 645^b, die bei nahezu gleichem Brechungsquotienten sehr grosse Verschiedenheit in den Ausdehnungscoëfficienten zeigten, sei noch folgende Notiz über die Zusammensetzung derselben beigefügt:

	PbO	Al_2O_3	B_2O_3	ZnO
428	32	12	56 Proc.	— etc.
645^b	18	12	55	12 Proc.

Da hiernach auch die Zusammensetzung beider Gläser bis auf circa 15 Proc. die gleiche ist, so erscheint es eigentlich auffallend, dass sie beide, wie unten mitgetheilt, so verschiedene Ausdehnungscoëfficienten haben.

Die auf Grund der sub VIII. A. mitgetheilten Werthe ermittelten Ausdehnungscoëfficienten waren:

Glas 0,55	$\alpha_{40} = 867 \cdot 10^{-8}$	$\Delta\alpha = 1,8 \cdot 10^{-10}$
0,118	$731 \cdot 10$ „	$0,8 \cdot 10$ „
458	$560 \cdot 10$ „	$1,1 \cdot 10$ „
428	$538 \cdot 10$ „	$1,4 \cdot 10$ „
645^b	$\alpha_{50} = 480 \cdot 10$ „	
373	$\alpha_{50} = 650 \cdot 10$ „	
Fhüringer Glas	$\alpha_{40} = 938 \cdot 10$ „	$1,2 \cdot 10$ „
Tluorit	$\alpha_{52} = 1934 \cdot 10$ „	(Fizeau fand $\alpha_{40} = 1911 \cdot 10^{-8}$).

IX. Schlussbetrachtung.

Alle wesentlichen Punkte sind damit erörtert. Es ist vielleicht nicht uninteressant, zum Schluss noch mitzutheilen, in welcher Weise Hr. Prof. Abbe, zum Theil auf Grund der angestellten Versuche, an dem neu zu bauenden Dilatometer noch Veränderungen, meist technischer Natur, anbringen will, die insofern Verbesserungen bedeuten, als mit

ihnen die Empfindlichkeit des Apparates wesentlich erhöht wird.

Zunächst soll der Apparat stabiler gebaut werden, um die in den Versuchen oft aufgetretenen störenden äusseren Einflüsse möglichst zu beseitigen. Um ferner zu erreichen, dass der Interferenzapparat die Temperatur der Umgebung so vollkommen und rasch wie möglich annimmt, soll die Büchse, in der er sich befindet, nicht mehr aus Messing, sondern aus Kupfer, wegen seiner besseren Leitungsfähigkeit hergestellt werden; zugleich auch soll der Abschluss der Büchse nach oben hin ein besserer werden, indem ausser der planparallelen Platte (Fig. 1 M.) noch ein Metallverschluss angebracht wird, der sich vermittelst eines Hebels nur momentan zur Beobachtung der Interferenzen öffnet. In dem Hohlraum der Büchse soll ferner ein feingetheiltes Thermometer zur genauen Temperaturbestimmung Platz finden. Wie auf p. 471 mitgetheilt, wurde bei den vorliegenden Versuchen die Temperatur des Interferenzapparates als identisch mit der des inneren Cylinders des den Apparat umgebenden Gefässes angenommen. Eine Abweichung bis zu $0{,}1 - 0{,}2^0$ kann leicht stattfinden. Bei einem empfindlichen Apparat und bei Messungen, bei denen die grösste Genauigkeit erreicht werden soll, kann diese Abweichung schon im Resultate einen merklichen Fehler verursachen.

Namentlich zum Zwecke absoluter Messungen, für welche der vorliegende provisorische Apparat nur wenig geeignet war, wird, wie bereits p. 465 mitgetheilt, die Dispersion der Prismen durch ein einzuschiebendes Prisma mit gerader Durchsicht so stark erhöht, dass die gelbe Hg-Doppellinie getrennt erscheint. Bei Beobachtung mit hellen Linien von grösserem Abstand voneinander würde dieses Hülfsprisma wieder zu entfernen sein. Zur Beobachtung würden dann die ausserordentlich intensiv grünen und die beiden Hg-Linien benutzt. Bei Anwendung von Hg hat man den erheblichen Vortheil, auch bei grosser Intensität der Lichtquelle bis zu sehr hohen Gangunterschieden gehen zu können, ohne dass ein Verschwinden der Interferenzstreifen infolge von Inhomogenität der Lichtquelle eintritt.

Endlich soll noch eine Vereinfachung der Regulirung

dadurch herbeigeführt werden, dass der Hülfsapparat (Fig. 4), der zur Einstellung des Interferenztischchens dient, mit dem Dilatometer fest verbunden wird. Bei dem vorliegenden Apparat musste man nach der Regulirung des Tischchens dieses mit dem Deckel der Büchse in die Höhe heben und behutsam in die Büchse einsetzen. Oft wurde dabei die Einstellung wieder geändert. Der Deckel der Büchse soll jetzt durch einen Arm direct von dem Hülfsapparat in die Büchse geschoben werden.

Mit diesen Veränderungen wird das Abbe'sche Dilatometer ein ausserordentlich empfindlicher, aber zugleich auch leicht zu handhabender Apparat sein. Es wird dann leicht gelingen, erstens die Temperaturen bis auf 0,01° C. zu messen, zweitens die Streifenverschiebung bis auf 0,01 der Streifenbreite sicher zu stellen. Drittens aber auch bezüglich der Längenmessungen, bei denen ja mit Rücksicht auf die in VII, D angegebene Berechnung der Luftdicke nur die Länge der zu untersuchenden Substanz in Betracht kommt, kann man auf Grund der mitgetheilten Betrachtungen eine Genauigkeit erlangen, wie sie auch den höchstgestellten Anforderungen genügen wird. Die Körper sind ja nahezu planparallele Cylinder von ungefähr 10 mm Länge. Man kann leicht diesen Körpern die Form von Glaskeilen mit nur äusserst geringem Winkel ertheilen. Die Brauchbarkeit wird damit in keiner Weise gehindert. Beleuchtet man nun diese Körper ganz in derselben Weise, wie den ganzen Interferenzapparat mit streng monochromatischem Licht, so wird man auch hier Interferenzen, allerdings bei sehr hohem Gangunterschied (10 mm, ca. 30000 $\lambda_{na}/2$) wahrnehmen. Durch successive Beleuchtung mit den beiden gelben und der grünen Hg-Linie kann man auch hier die Lage der Streifen gegen eine kleine auf der Oberfläche befindliche spiegelnde Marke bestimmen. Da die Länge des Körpers bis auf über 0,003 mm, also ca. 10 $\lambda_{na}/2$ bekannt ist, zwei den Gleichungen (1) und (2) p. 477 genügende ganze Zahlen, aber um ca. 100 differiren, so hat man damit die Länge in jeder gewünschten Genauigkeit.

Jena, Phys. Inst., im März 1889.

X. *Zum zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie; von Eilhard Wiedemann.*

In einer Abhandlung: „Zur Mechanik des Leuchtens“[1]), habe ich die Erscheinung der Luminescenz, d. h. der Processe, bei denen das normale Verhältniss zwischen translatorischer und intramolecularer Bewegung nicht vorhanden ist, genauer besprochen und gezeigt, dass diese Erscheinung viel verbreiteter ist, als man gewöhnlich annimmt. Im Anschluss an die Einführung des Begriffes der Luminescenztemperatur habe ich folgende Bemerkung gemacht: Die den Ableitungen des zweiten Hauptsatzes zu Grunde liegende Annahme, dass Wärme nicht ohne Arbeit von einem Körper niederer Temperatur zu einem solchen höherer übergehen kann, muss entsprechend den obigen Ausführungen anders gefasst werden, indem bei Auftreten von Luminescenzerscheinungen sehr wohl ein solcher Uebergang stattfinden kann. Ich erlaube mir nun, eine andere Fassung des Clausius'schen Principes mitzutheilen, welche auch die Luminescenzphänomene mit berücksichtigt.

Es geht stets dann Energie, die einer bestimmten Schwingungsdauer entspricht, durch Strahlung von einem Körper zu einem anderen über, wenn bei dem ersten Körper das Verhältniss zwischen Emission und Absorption für diese Strahlengattung grösser ist als bei dem zweiten. Es geht stets dann Energie, die einer bestimmten intramolecularen Bewegung entspricht, bei der Berührung oder Mischung von einem Körper auf einen zweiten über, wenn das Verhältniss der intramolecularen Energie, die bei dem Zusammenstossen der Molecüle in translatorische Bewegung umgewandelt wird, zu der translatorischen, die in intramoleculare verwandelt wird, bei dem ersten Körper grösser ist, als bei dem zweiten. Endlich findet ein Energieübergang statt, wenn die Energie der translatorischen Bewegung der Molecüle des ersten Körpers selbst grösser ist als die des zweiten.

Aus diesen Bestimmungen erhalten wir auch eine scharfe

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 37. p. 177. 1889.

Definition für die Luminescenztemperatur selbst. Die Luminescenztemperatur ist für irgend eine Strahlung oder sonstige intramoleculare Bewegung diejenige Temperatur, auf die ein nicht luminescirender Körper gebracht werden muss, damit für diese Bewegung zwischen ihm und dem luminescirenden Körper Gleichgewicht besteht. Es ist klar, dass der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, der sich auf das Clausius'sche Princip gründet, in all den Fällen, die wir eben betrachtet haben, nicht in der Form $\int dQ/T = 0$ angewendet werden darf, sondern entsprechend dem Ausdruck $\int dQ/T < 0$.

Es sei mir gestattet, zunächst den ersten der obigen Sätze an einigen Beispielen zu erläutern.

Wir erregen Kalkspath von der Temperatur von 0° durch den Einfluss des Lichtes zum Phosphoresciren, er leuchtet dann hellroth. Wir bringen denselben in eine Platinhohlkugel von einer höheren Temperatur, etwa von 1°. Die Platinkugel sei vollkommen evacuirt, sodass jeder Convectionsstrom und jede Leitung fortfällt. Für die infrarothen, von dem Platin ausgehenden Strahlen gilt der Clausius'sche Satz in seiner alten Form; da aber der Kalkspath für diese Strahlen diatherman ist, so erwärmen sie ihn nicht; event. könnten wir auch zwischen Platin und Kalkspath eine für die Wärmestrahlen adiathermane, für die sichtbaren Strahlen aber durchlässige Hülle von 0° stellen. Die von dem Kalkspath ausgehenden rothen Strahlen werden von dem Platin absorbirt, und dieses wird dadurch erwärmt; es ist also Wärme von einem kälteren zu einem wärmeren Körper übergegangen ohne eine gleichzeitige Arbeitsleistung.

Mit Luminescenzphänomenen haben wir es aber auch bei vielen Flammen zu thun; es geht dies einmal aus den Versuchen von Herrn W. v. Siemens[1]), weiter aber aus denen von Herrn Ebert[2]) hervor, der nachwies, dass, wenn man Flammen durch Kohlensäurezufuhr entlichtet und dadurch bedeutend abkühlt, bei ca. 500° die Emission im Ultraviolett fast vollkommen dieselbe ist wie bei der durch Luftzufuhr

1) W. v. Siemens, Wied. Ann. 18. p. 311. 1883.

2) H. Ebert, Sitzungsber. d. Phys.-med. Soc. Erlangen. Juli 1889.

entlichteten Flamme von 1000°. Denken wir uns eine solche Flamme in einem Platincylinder von 700° brennend, dessen Emission im Ultraviolett noch gering ist, und schalten wir einen Körper dazwischen, der alle sichtbaren Strahlen abfängt und nur die ultravioletten durchlässt, so werden wieder ultraviolette Strahlen von der Flamme zum Platin übergehen, die von demselben absorbirt werden und dasselbe erhitzen.

Wenn wir nicht allein den Uebergang der Energie von den luminescirenden Körpern zum Platin etc. ins Auge fassen, sondern auch noch die die Luminescenz erregende Energiequelle in den Kreis der Betrachtung einführen, so gilt, wie in vielen Fällen ohne weiteres zu sehen ist, der Clausius'sche Satz in seiner alten Form; es ist der luminescirende Körper gleichsam nur ein Zwischenglied, das den Uebergang von Energie eines heisseren Körpers zu einem kälteren übermittelt, ein Zwischenglied, das aber kälter im gewöhnlichen Sinne des Wortes ist als die beiden Endglieder.

Den kohlensauren Kalk haben wir durch Strahlen der Sonne erregt, die einer wesentlich höheren Temperatur entsprechen, als sie das Platinblech besitzt. Der Uebergang findet also in der Weise statt, dass die von der Sonne ausgegangene Energie als Schwingungen in den Molecülen des kohlensauren Kalkes erhalten bleibt.

Ich setze dabei zunächst voraus, dass wir es beim Calciumcarbonat mit Photoluminescenz zu thun haben. Wäre es eine Chemiluminescenz, so könnten wir statt des Calciumcarbonats in ganz derselben Weise das Urannitrat oder irgend einen anderen Körper unseren Betrachtungen zu Grunde legen.

Bei der Chemiluminescenz wird bei den Zusammenstössen der Molecüle die aufgespeicherte potentielle Energie in kinetische umgesetzt, der gleichfalls eine sehr hohe Temperatur entspricht.

Erlangen, im Juli 1889.

XI. *Ueber Kathodo- und Photoluminescenz von Gläsern; von Eilhard Wiedemann.*

(Hierzu Taf. V Fig. 5.)

In der Abhandlung: „Zur Mechanik des Leuchtens“[1]), habe ich darauf aufmerksam gemacht, wie das Luminescenzlicht nach Intensität und Farbe in hohem Grade von der Art der Erregung abhängig ist. Ich erlaube mir, hierfür einige Beispiele mitzutheilen.

Herr Schott in Jena war so gütig, mir zu Zwecken anderer Untersuchungen eine grosse Zahl von Glassorten zur Verfügung zu stellen. Ich habe dieselben einmal im Phosphoroskop auf Photoluminescenz und dann unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen auf Kathodoluminescenz geprüft. Zu den ersteren Versuchen diente das früher beschriebene Phosphoroskop[2]), zu den letzteren der Apparat Fig. 5. *A* ist ein birnenförmiges Glasgefäss, in welches die beiden plattenförmigen Electroden *a* und *b* eingeschmolzen sind, und das durch das Rohr *B* mit dem Hahn *h* mit der Quecksilberpumpe communicirt. In den Schliff *C* passt der Griffstopfen *D*, an dem nach innen ein Glasstab *c* angeschmolzen war, der fast durch das ganze Gefäss hindurchragt. Auf den Glasstab lassen sich Messinghülsen schieben, auf die kleine, mit vier Löchern versehene Metallblättchen *m* und *n* aufgelöthet sind. Durch dünne Drähte wurden auf diese die zu untersuchenden Substanzen aufgebunden und die zwei Stücke so gestellt, dass sie den Electrodenblechen *a* und *b* gegenüberstanden; dann wurde der ganze Apparat evacuirt und abwechselnd die eine und die andere Platte zur Kathode gemacht. Dabei ergaben sich folgende Resultate: Borat-, schwere Silicatflintgläser, sowie Phosphatgläser photoluminesciren nicht und kathodoluminesciren nur schwach. Die Crowngläser zeigen im Phosphoroskop ein schön grünes Licht, das unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen erregte ist zeisiggrün; die bleihaltigen Flintgläser und einige ganz wenige Crowngläser, sowie Glas von schwer schmelzbaren

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 37. p. 177. 1889.
2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 34. p. 450. 1888.

Verbrennungsröhren zeigen im Phosphoroskop eine schön grüne Phosphorescenz. In den Kathodenstrahlen leuchten sie meist sehr schön blau, senden also unter deren Einfluss Strahlen von einer weit grösseren Brechbarkeit aus, als unter dem Einfluss der Lichtstrahlen. Die Versuche sollen an den reinen Silicaten, Phosphaten und Boraten fortgesetzt werden. Vor allem soll ein Glas gesucht werden, das sich blasen lässt und unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen eine möglichst schwache Phosphorescenz zeigt, denn das an den Wandungen der Gefässe aus gewöhnlichem Glas auftretende grüne Kathodoluminescenzlicht ist bei Beobachtung der analogen Erscheinungen an anderen Substanzen äusserst störend, besonders wenn es sich um eine Spectraluntersuchung der letzteren handelt.

Erlangen, im Juli 1889.

XII. *Zwei Formen von Spectrographen; von Hermann Ebert.*

(Hierzu Taf. V Fig. 6—7.)

Bei der grossen Vervollkommnung der photographischen Technik, die für alle Theile des Spectrums Platten von hoher Empfindlichkeit zur Verfügung stellt, gewinnt die Methode der directen photographischen Aufzeichnung unter Zuhülfenahme der Gitter bei allen spectroskopischen Arbeiten immer mehr und mehr Bedeutung. Verbindet man ein ebenes Gitter mit Linsen und Hohlspiegeln von grosser Brennweite zu einem Spectrographen, so erhält man Spectra von sehr grosser Länge und kann die einzelnen Theile derselben direct auch in grösserem Maassstabe aufnehmen. Bei der Construction solcher grösserer Spectrographen muss man aber die Zahl der brechenden oder spiegelnden Flächen möglichst vermindern, um dem Ganzen eine möglichst compendiöse Form zu geben. Ich glaube, dies bei den im Folgenden beschriebenen Formen erreicht zu haben. Bei der einen Form kommt ausser dem Spalt und dem Fachgitter nur noch eine Quarzlinse, bei der anderen nur noch ein Hohlspiegel zur

Verwendung. Je länger man die Brennweite der Linse, resp. des Hohlspiegels wählt, um so genauer treffen die bei der Construction gemachten Voraussetzungen über den Gang der Strahlen zu.

1. Spectrograph mit einer Quarzlinse. (Fig. 6.)

Die von dem Spalt S ausgehenden Strahlen fallen auf die Quarzlinse Q von 140 cm Brennweite und 7 cm freier Oeffnung und werden durch dieselbe parallel gemacht. Die Quarzlinse ruht auf einem Schlitten, der in der Schwalbenschwanzführung $F_1 F_2$ gleitet. Durch die Triebstange H wird durch Drehen an dem Kopfe K die Linse in die Brennweitenentfernung der aufzunehmenden Strahlengruppe gebracht.

Die die Quarzlinse verlassenden parallelen Strahlen fallen auf das ebene Spiegelgitter G von $3^1/_2 \times 4^1/_2$ cm getheilter Fläche; die Linien des Gitters verlaufen parallel zur Spaltrichtung. Das Gitter löst das auffallende Lichtbündel so auf, dass die nach den verschiedenen Richtungen hin reflectirten Strahlenbündel für eine bestimmte Wellenlänge im Spectrum derselben Ordnung unter sich parallel sind. Eine Reihe dieser Strahlen fällt abermals auf die Quarzlinse Q und wird durch diese in der Spaltebene zu einem scharfen Bilde vereinigt, wo ihre Aufzeichnung auf die empfindliche Platte erfolgt.

Um der Reihe nach alle Theile der Spectren der verschiedenen Ordnungen (ich konnte bei der hier getroffenen Anordnung bis zu solchen fünfter Ordnung aufsteigen) durch die Linse führen zu können, ist das Gitter G auf der Drehscheibe S aufgestellt, und zwar so, dass seine Vorderfläche gerade durch die Drehungsaxe geht. Zur genauen Einstellung dienen die drei Fussschrauben s_1, s_2, s_3. Die Scheibe S wird mittelst des auf ihrer Unterseite befestigten Zahnrades Z, der Schraube ohne Ende T und der Stange R durch Drehen an der Flügelschraube P bewegt.

Das Ganze ist in einen länglichen lichtdichten und innen geschwärzten Kasten eingeschlossen. Um die Gitterstellung zu bezeichnen, ist auf der Scheibe S ein Rahmen befestigt, der auf seiner über das Gitter hinweggehenden Querleiste genau in der Drehungsaxe der Scheibe einen cylindrischen Stab trägt. Dieser geht lichtdicht durch den

Deckel des Kastens und trägt auf seinem äusseren Ende den Zeiger J, der über einer Theilung spielt. Dieselbe ist so eingerichtet, dass der Zeiger die Wellenlänge der Strahlungen anzeigt, welche gerade durch die Mitte der Linse gebeugt werden und demnach gegen den Spalt hin zurückgehen. Da bei den Spectren höherer Ordnung ein immer complicirteres Uebereinandergreifen der einzelnen Spectra eintritt, sind die Wellenlängen längs fünf Kreisbögen aufgetragen, deren Radius von innen nach aussen wächst, und von denen jeder das Spectrum einer bestimmten Ordnung repräsentirt.

Die Vorderwand ist unmittelbar unter dem Spalte von einer länglichen Oeffnung O durchbrochen, in welcher die matte Glasplatte oder die Casette mit der empfindlichen Platte eingesetzt und durch die Vorreiber L_1 und L_2 festgehalten wird. Ich benutzte eine Plattengrösse von 21×3 cm.

Dass Spalt und Fixirscheibe auf derselben Seite des Apparates und so nahe aneinander liegen, stört bei der Einstellung nicht, wenn man die Lichtquelle durch eine Quarzlinse auf den Spalt projicirt und entweder etwas von der Seite her auf die matte Glasplatte blickt, oder über dieselbe ein gebrochenes Ablesefernrohr hinführt. Man sieht dann alle Theile der sichtbaren Spectra sehr gut und kann durch Drehen an der Schraube K scharf einstellen. Zu gewissen Zwecken empfiehlt es sich, einen unter 45^0 gegen die Vorderseite des Apparates geneigten Spiegel vor dem Spalte zu befestigen und die Lichtquelle seitlich aufzustellen, z. B. wenn man den Apparat zu directen Ocularbeobachtungen benutzen will, wobei bei O eine das Ocular tragende Platte eingesetzt wird.

Mit diesem Apparate habe ich auf Obernetter'schen Emulsionsplatten das ultraviolette Spectrum zweiter Ordnung des Kohle- und Eisenbogens in fünf Secunden, das Spectrum erster Ordnung in drei Secunden mit allen Einzelheiten erhalten. Dabei stand mir ein sehr schönes, Hrn. Professor E. Wiedemann gehöriges Gitter zur Verfügung.

An der Vorder- und Rückfläche der Linse wird ein Theil der auffallenden Strahlen reflectirt und gelangt als diffuser Lichtschein auf die Platte. Dieser an sich geringe reflectirte Antheil der gesammten einfallenden Lichtmenge vertheilt sich

indessen in der Entfernung der Platte von der Linse über eine grosse Fläche, während die von dem Gitter durch die Linse geworfenen Strahlen der einzelnen Linien auf einen relativ sehr geringen Raum zusammengedrängt werden. Daher stört das an der Linse reflectirte Licht, namentlich bei kurzen Expositionszeiten, nicht. Die geringste Wirkung des reflectirten Lichtes erhält man, wenn man eine concavconvexe Quarzlinse anwendet, welche ihre relativ stark gekrümmte convexe Seite dem Spalte und der Platte zukehrt, weil dann das reflectirte Strahlenbündel am weitesten zerstreut wird.

2. Spectrograph mit einem Hohlspiegel. (Fig. 7.)

Bei der Benutzung des ebenen Spiegelgitters zur Zusammenstellung eines grossen Spectralapparates erhöht man die Leistungsfähigkeit dieses Hülfsmittels, wenn man die Anwendung von Linsen vermeidet; denn einmal macht man sich frei von der Absorption des Linsenmateriales, andererseits umgeht man die Schwierigkeiten, welche durch die chromatische Abweichung der brechenden Medien bei der Handhabung des Spectrographen verursacht werden. Man hat sich daher ausschliesslich der Verwendung von Reflexionen an Hohlspiegeln zugewendet. Hr. W. de Abney hat einen Spectrographen mit einem ebenen Gitter und zwei Spiegeln construirt. Indessen ist es möglich, einen sehr wirksamen Spectrographen schon aus einem Hohlspiegel, der mit dem Spiegelgitter verbunden ist, zu construiren, und zwar in folgender Weise [1]) (Fig. 7):

Das von dem Spalte S kommende Licht fällt auf den Hohlspiegel H, der, um die Brennweite von S entfernt, in dem das Ganze einschliessenden Kasten K befestigt ist. Der von mir verwendete Spiegel hat 120 cm Brennweite und 15 cm Durchmesser. Die von dem Spiegel H reflectirten parallelen Strahlen gelangen auf das ebene Gitter G und werden hier gebeugt. Eine Reihe der unter sich parallelen gebeugten Strahlen bestimmter Wellenlängen fallen so auf den Hohlspiegel, dass sie in Punkten der Platte P wieder vereinigt werden. Hier entsteht demnach ein reelles, scharfes Spectral-

1) Eine der hier beschriebenen ähnliche Construction ist von Hrn. F. Lippich in der Zeitschr. f. Instrumentenk. 4. p. 1–8. 1884 vorgeschlagen worden.

bild. Bei P wird die Fixirscheibe, resp. die Cassette mit der empfindlichen Platte eingesetzt; G ist ebenso wie in Fig. 6 aufgestellt und durch Drehen an der Axe der Drehscheibe zu bewegen. Eine der vorhin beschriebenen analoge Theilung zeigt an, welche Wellenlängen und welche Spectra sich gerade in der Mitte der photographischen Platte befinden. P, G und S sind durch die vorspringenden Schirme L_1 und L_2 vor Nebenlicht geschützt.

Diese Spectrographen, bei denen die Zahl der Bestandtheile auf ein Minimum herabgesetzt ist, können ausser zu directen Ocularbeobachtungen verwendet werden:

a) zur photographischen Aufnahme aller Theile des Spectrums. Schliesst man die Spaltöffnung des zweiten Apparates durch eine aufgekittete Quarzplatte luftdicht ab, so kann man, da der Apparat leicht so hergestellt werden kann, dass er überall hermetisch schliesst, ihn auspumpen und sich dadurch auch von der Absorption durch die Luft frei machen. Dieses Arbeiten im evacuirten Raume empfiehlt sich bei Verwendung von Hohlspiegeln von sehr grosser Brennweite. b) zur Demonstration der Spectra. Schiebt man an Stelle der Platte die matte Glasplatte in den Cassettenrahmen, so erblickt man auf derselben die Linien, bei meinen Apparaten z. B. schon im Spectrum erster Ordnung die D-Linien des Sonnenspectrums Millimeter weit getrennt. Ersetzt man die Fixirscheibe durch eine Uranglasplatte, so kann man auch die Ausdehnung des ultravioletten Spectrums einem weiteren Kreise zeigen. c) als Illuminator. Man bringt an Stelle der Platte eine Spaltvorrichtung an, blendet durch diese eine beliebige Linie aus dem Spectrum heraus und verwendet das homogene Licht derselben zur Beleuchtung irgend eines anderen Apparates. Dabei ist die compendiöse Gestalt der Apparate, die in einer einfachen Röhre Platz finden, sowie bei der Anordnung 2 der Umstand von wesentlichem Vortheil, dass sich beim Uebergang von einer Linie zu irgend einer anderen die Focusirung nicht ändert.

Die beschriebenen Apparate wurden in ausgezeichneter Weise von dem Mechaniker des hiesigen physikalischen Instituts, Hrn. J. G. Böhner, ausgeführt.

Erlangen, Phys. Inst. der Univ., **August 1889.**

XIII. *Eine einfache Modification der Poggendorff'schen Spiegelablesung; Notiz von H. E. J. G. du Bois aus Haag.*

(Hierzu Taf. V Fig. 8.)

Anlässlich der Aufgabe, eine grosse Anzahl kleiner Analysatorrotationen genau und rasch zu bestimmen, verfiel ich vor einiger Zeit auf eine Abänderung der gewöhnlichen Poggendorff'schen Methode der Winkelmessung. Da diese sich in ähnlichen Fällen auch sonst als praktisch erweisen dürfte, folgt hier ihre Beschreibung, welche meines Wissens bisher nirgends gegeben wurde.[1]

Fig. 8 ist ein Schema der gewöhnlichen horizontalen Aufstellung, wo A die Scala, F das Fernrohr, S_1 den drehbaren Spiegel bedeuten. Bei der modificirten Methode kommt nun zunächst an Stelle des Fernrohrs das virtuelle Bild eines solchen in F aufgestellten in Bezug auf einen festen Spiegel S_2. Offenbar ist dies auf die Art der Winkelberechnung ohne Einfluss, ebensowenig wie ein nunmehr Weiter- oder Näherrücken von F in Richtung seiner Axe; es kann z. B. wie in der Figur nach F_1, ganz nahe an S_2 rücken; der Spiegel könnte sogar justirbar am Fernrohr befestigt werden.

Ebensogut lassen sich Rotationen um horizontale oder gar geneigte Axen messen, dazu braucht man sich blos S_1 mit A um die Linie $S_1 F^{\prime}$ gedreht zu denken, bis die Scala A der Rotationsebene parallel liegt. Durch Drehen von F_1 mit S_2 um dieselbe Linie kann man auch dem Fernrohr jede beliebige

1) Erst ganz kürzlich hat Hr. Piltschikoff, Journ. de phys. (2) 8. p. 330. 1889, eine sinnreiche Verallgemeinerung der Poggendorff-schen Methode mathematisch beschrieben; inwiefern diese sich praktisch bewährte, ist dort nicht zu ersehen. Neben dem üblichen drehbaren Spiegel ist dabei auch ein zweiter fester eingeführt; beide müssen von der Grösse des zu benutzenden Scalengebiets sein, sodass die Abänderung hauptsächlich für empfindliche Nullmethoden anwendbar ist, wie das der Verf. selbst angibt. Meine Modificirung ist von jener, was Einrichtung und Zweck betrifft, ganz verschieden. Eine ebenfalls zur Beobachtung kleinster Winkeldifferenzen, speciell bei Nullmethoden, dienende Anordnung wurde neuerdings von Hrn. Leonhard Weber angegeben, worauf Hr. Geh.-Rath G. Wiedemann mich aufmerksam zu machen die Güte hatte. Sie beruht auf dem Princip der vielfachen Bilder eines Winkelspiegels.

Stellung geben; eine ungefähr horizontale ist natürlich meistens die bequemste. S_2 muss offenbar etwas über der Bildebene liegen, damit die Mitte der Scala nicht bedeckt werde. Die zu den Theilstrichen der Scala senkrechte Dimension beider möglichst ebener Spiegel muss bei dieser Einrichtung mindestens gleich dem Objectivdurchmesser sein, soll das Auflösungsvermögen des Fernrohrs F_1 völlig zur Geltung kommen. Die den Theilstrichen parallele Dimension der Spiegel sowie des Objectivdiaphragmas muss im Interesse eines scharfen Scalenbildes durch Abblenden verringert werden, soweit die Helligkeit des Bildes dies zulässt.[1]) Folgende Umstände sind noch hervorzuheben:

1) Das Fernrohr ist nicht an den Platz der Scala gebunden, sondern kann aufgestellt werden, wo es am bequemsten steht.

2) Namentlich kann es ganz nahe an die Spiegel gebracht werden, sodass sämmtliche, wie in der Figur, auf einem Pfeiler Platz finden. Diese Anordnung hatte ich für meinen Zweck gewählt; ein und derselbe Beobachter kann dabei den Analysator einstellen und zugleich dessen Azimuth im Fernrohr genau ablesen.

3) Bei letzterer Aufstellung erwächst ferner der Vortheil, dass der optische Abstand, Scala-Objectiv, nicht wesentlich grösser als die Scalendistanz $\overline{AS_1}$ ist, statt das doppelte zu betragen. Man kann deshalb bei gegebenem Fernrohr die Scala doppelt so weit als gewöhnlich aufstellen. Beispielsweise kann man die Scalendistanz 5,157 m machen; ein Scalentheil (mm) entspricht dann $^1/_3{}'$ Drehung von S_1. Mit einem gewöhnlichen, 18fach vergrössernden Fernrohre mit Objectiv von 3,5 cm kann man dann noch Zehntelmillimeter, also 2″ mit Leichtigkeit schätzen.

4) Dies würde sonst einen werthvollen Theilkreis von mindestens 40 cm Durchmesser erfordern, dessen Noniusablesung anstrengender wäre und langsamer erfolgen würde, als in der oben beschriebenen Weise.

Phys. Inst. d. Univ. **Strassburg**, 25. Sept. 1889.

1) Nach Mascart et Joubert, Electr. et Magnet. 2. p. 13. 1886.

XIV. *Bemerkung zu der dritten Mittheilung des Hrn. Braun: „Ueber Deformationsströme"; von L. Zehnder.*

In einem Nachtrage zu seiner dritten Mittheilung über Deformationsströme[1]) sagt Hr. Braun: „In der That glaubt Hr. Zehnder, dass man sie" (die Braun'schen Deformationsströme) „auf die beim Ausziehen einer Spule entstehende Torsion des Drahtes um seine Mittellinie zurückführen könne. Nun entstehen die Ströme aber auch, wenn man die Spule so auszieht, dass eine Torsion der Enden unmöglich wird. Eine Torsion des Drahtes könnte also nur in der Weise eintreten, dass dieselbe vom einen Ende bis zur Mitte des Drahtes hin zunimmt und von da bis zum anderen Ende wieder abnimmt. Dadurch müssten aber in beiden Spulenhälften entgegengesetzt gerichtete Ströme entstehen, wenn die Richtung der letzteren überhaupt mit einer bestimmten Richtung (mag dieselbe eine magnetische, mechanische oder sonst wie sein) in der Drahtaxe einsinnig verbunden ist. So lassen sich die Erscheinungen also nicht erklären." Es ist wohl keine andere Deutung dieser Angaben von Hrn. Braun möglich, als dass er bei dem erwähnten Versuche die Drahtenden, an welchen er die Spulen auszog, so festklemmte, dass keine andere Bewegung dieser Enden als eine Verschiebung in der Richtung der Spulenaxe erfolgen konnte. In diesem Falle wird aber der Draht beim Ausziehen der Spule nicht in der von Hrn. Braun angegebenen Weise tordirt; derselbe erleidet vielmehr durchweg eine Torsion im gleichartigen Sinne um seine Mittellinie, vom einen festgeklemmten Ende bis zum anderen. Von der Richtigkeit des letzteren überzeugt man sich in verschiedener Weise, am leichtesten wohl dadurch, dass man eine Spule, mit der erwähnten Festhaltung ihrer Enden, mehr und mehr auszieht: zuletzt erhält man aus derselben einen gestreckten Draht, welcher durch dieses Ausziehen so oft um 360° tordirt worden ist, als vorher die Spule Windungen zählte. Ich kann also Hrn. Braun's Hauptargument gegen meine Vermuthung einer Identität der Deformations- und der Torsionsströme nicht gelten lassen.

Phys. Inst. der Univ. Würzburg, 17. Oct. 1889.

1) Braun, Wied. Ann. 38. p. 67. 1889.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1889. ANNALEN № 12.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXVIII.

I. *Ueber die Entladung negativ electrischer Körper durch das Sonnen- und Tageslicht; von Julius Elster und Hans Geitel.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 1—2.)

§ 1. In einer vor kurzem in diesen Annalen publicirten Notiz[1]) über die Zerstreuung negativer Electricität durch das Sonnen- und Tageslicht haben wir mitgetheilt, dass die durch die grundlegenden Arbeiten von Hertz, Hallwachs, Righi u. a. für das electrische Bogen- und Funkenlicht nachgewiesene Eigenschaft, negative Electricität von der Oberfläche electrisirter Körper fortzuführen, auch dem Sonnen- und Tageslicht bei Verwendung bestimmter Metalloberflächen zukommt. Dieses Ergebniss stand im Widerspruch mit den Resultaten fast sämmtlicher Beobachter, welche das Sonnenlicht auf ein derartiges Verhalten prüften. Wir glaubten daher auch unser positives Resultat durch den Umstand erklären zu müssen, dass die letzten Tage des Monat Mai und der Anfang des Juni so überaus klaren Himmel brachten, und es schien uns durchaus nicht unwahrscheinlich, dass zu anderen Zeiten des Jahres die Erscheinung nicht zu beobachten sein würde.

Dies Bedenken veranlasste uns, unsere Beobachtungen in der oben erwähnten Notiz bekannt zu geben, um Gelegenheit zu bieten, die von uns angedeuteten Versuche noch vor dem Beginne des Winters zu wiederholen.

Die gehegte Befürchtung in Bezug auf das Erlöschen der Erscheinung mit niederem Stande der Sonne ist jedoch grundlos gewesen; bei Verwendung geeigneter Stoffe zeigt

1) Elster u. Geitel, Wied. Ann. 38. p. 40. 1889.

sich dieselbe schon im zerstreuten Tageslichte mit vollkommener Deutlichkeit.

Der Zweck der vorliegenden Mittheilung ist einmal, die in jener Notiz ausgesprochenen Behauptungen zahlenmässig zu belegen, ferner einige wesentliche Ergänzungen dazu zu liefern und schliesslich Demonstrationsversuche anzugeben, welche die Entladung durch Sonnenlicht vor einem grösseren Zuhörerkreise zu zeigen gestatten.

Ueberblickt man die unseren Gegenstand betreffende Litteratur, so findet sich, dass nur M. Hoor[1]) die Frage, ob Sonnenlicht wirksam ist, bejaht, indem es ihm gelang, in reflectirtem Sonnenlicht eine Abnahme der anfänglichen, negativen Ladung von 6 bis 7 Proc. pro Minute nachzuweisen. Hoor gibt an, dass er mit Kupfer-, Zink- und Messingplatten experimentirte. Sollte Hoor bei allen drei Metallen obige deutliche Abnahme durch auffallendes Sonnenlicht erhalten haben, so würde hierin ein Widerspruch mit unseren Erfahrungen liegen, da nach unseren Versuchen selbst ganz frische Oberflächen von Kupfer und Messing unwirksam sind.

Gegen die Hoor'schen Versuche hat noch ganz kürzlich Righi[2]) polemisirt, indem er betont, dass er mit Sonnenlicht niemals eine Spur einer Wirkung erhalten habe.

Man wird zugeben müssen, dass die Frage, ob die Oberfläche der Erde von actinoelectrisch wirksamen Strahlen der Sonne getroffen wird, als eine bedeutungsvolle zu bezeichnen ist. Denn, wenn von der Wirkung, wie wir sie am Zinkbogen- oder Funkenlicht wahrnehmen, auch nur ein verschwindend kleiner Bruchtheil für das Sonnenlicht bestehen bleibt, so muss von der bestrahlten Seite der Erdkugel negative Electricität im Laufe eines Tages in die Atmosphäre eindringen, ein Vorgang, der geeignet sein dürfte, die beträchtliche tägliche Variation des Luftpotentials zu erklären. Arrhenius[3]) hat bekanntlich schon eine vollständige Theorie der Luftelectricität auf dieser Grundlage aufgebaut, die, wenn sie auch nicht frei von angreifbaren Punkten erscheint,

1) M. Hoor, Rep. d. Phys. 25. p. 105. 1889.
2) Righi, Rep. d. Phys. 25. p. 380. 1889.
3) Arrhenius, Meteorol. Zeitschr. 5. p. 297. 1888.

im ganzen doch wohl einen entschiedenen Fortschritt bezeichnet.

Der Haupteinwand, den kürzlich Sohncke[1]) gegen diese Theorie erhoben hat, nämlich, dass die Erdoberfläche gar nicht von wirksamen Strahlen der Sonne getroffen werde, kann nach unseren Versuchen nicht mehr in vollem Umfange aufrecht erhalten werden.

Ist dieser Einwand schon an sich nicht sehr schwerwiegend, da eine so geringe Wirkung, wie sie die Arrhenius'sche Theorie bedarf, sich noch nicht an den electrischen Messinstrumenten zu zeigen braucht, so wird er kaum festzuhalten sein, nachdem es gelang, Körper aufzufinden, die fast momentan durch das Sonnenlicht entladen waren.

Wir werden im Folgenden zeigen, dass unter geeigneten Versuchsbedingungen die entladende Kraft der Sonnenstrahlen vollkommen mit jener des Funkenlichtes wetteifert.

§ 2. Die Gesichtspunkte, von welchen wir beim Beginn unserer Untersuchung ausgingen, waren wesentlich meteorologischer Natur. Bei unseren Beobachtungen des normalen Potentialgefälles der atmosphärischen Electricität[2]) war uns die tägliche Periode desselben (zur wärmeren Jahreszeit) in auffallender Weise entgegengetreten. An klaren Herbst- und Frühlingstagen sank der Potentialwerth im Verlaufe des Tages, also mit zunehmender Insolation des Erdbodens, oft auf einen ganz geringen Bruchtheil des Morgenwerthes herab. (Oft von 250 Volts auf 20 Volts pro Meter). Der von Arrhenius vertretene Standpunkt schien, wie bemerkt, einen Einblick in das Spiel der hier wirkenden Ursachen zu ermöglichen, dabei war allerdings zuvor festzustellen, ob das Sonnenlicht als electrisch wirksam betrachtet werden kann. Diese Frage zu entscheiden, war also die nächste Aufgabe.

Wir müssen zugestehen, dass wir überrascht waren, so schnell zum Ziele zu gelangen. Als zu belichtendes Metall verwandten wir Zink, weil übereinstimmend angegeben wird, dass dasselbe im Funkenlicht die Entladung negativer Elec-

1) Sohncke, Himmel und Erde. **1.** p. 523 ff. auch Beibl. **13.** p. 739. 1889.

2) J. Elster u. H. Geitel, Wien. Ber. **98.** p. 909. 1889.

tricität sehr ausgesprochen zeigt, zumal wenn seine Oberfläche vorher sorgfältig gereinigt war.

Ferner schien es uns nothwendig, ein möglichst empfindliches Electrometer in Anwendung zu bringen, um eventuell selbst Spuren der in Rede stehenden Erscheinung feststellen zu können.

Die nähere Anordnung der ersten von uns ausgeführten Belichtungsversuche war diese:

Wir haben in dem Garten unserer Wohnung eine Zinkschale von ca. 20 cm Durchmesser isolirt befestigt stehen, von welcher eine ebenfalls isolirte Drahtleitung in unser im Erdgeschoss gelegenes Laboratorium führt, sodass wir die draussen aufgestellte Schale leicht mit einem empfindlichen Quadrantelectrometer (1 Normaldaniell = 50—60 Scalentheile) in leitende Verbindung bringen können. Diese Schale steht in einem cylindrischen Metallgefässe, das durch einen horizontal verschiebbaren Deckel vermittelst einer in das Laboratorium hineingeführten Schnur beliebig geöffnet oder geschlossen werden kann. Ein zwischen Deckel und Schale eingeschaltetes, zur Erde abgeleitetes, weitmaschiges Drahtnetz entzieht die letztere dem Einflusse der atmosphärischen Electricität. Der bewegliche Deckel schloss nicht vollkommen lichtdicht; sollte die Schale in absolutem Dunkel gehalten werden, so musste der umgebende Metallcylinder durch einen cylindrischen Aufsatz geschlossen werden. Die Schale befand sich bei allen Versuchen nur wenige Millimeter unterhalb des schützenden Drahtgitters.

Gleich der erste Versuch zeigte, dass die vom Sonnenlichte getroffene, frisch abgeschmirgelte Schale viel schneller eine negative Ladung verlor, als eine positive, sodass wir nach einigen orientirenden Vorversuchen zu Messungen schreiten konnten.

Von diesen Messungen, von denen wir später eine grosse Zahl vornahmen, möchten wir die erste, ausgeführt am 30. Mai d. J., hier mittheilen.

Als der Schale eine negative Ladung von 388 Scalentheilen ertheilt worden war, wurden bei Belichtung durch Sonnenlicht im Verlaufe von 3 Minuten folgende Abnahmen in Scalentheilen beobachtet:

Zeit:	1	2	3	Minuten
Abnahme:	96	171	215	Scalentheile.

Als der gleiche Versuch angestellt wurde ohne Belichtung, ergaben sich die folgenden Zahlen:

Zeit:	1	2	3	Minuten
Abnahme:	33	62	83	Scalentheile.

Jetzt wurde der Versuch wiederholt mit einer positiven Ladung von 494 Scalentheilen, hier ergab sich:

	Zeit:	1	2	3	Minuten
Abnahme:	belichtet	21	42	62	Scalentheile.
	unbelichtet	21	41	60	

Aus diesen Versuchen geht der Einfluss der Belichtung wohl unzweifelhaft hervor. Immerhin ist auffallend, dass die Zerstreuung der negativen Electricität auch bei geschlossenem Deckel eine grössere ist, als die der positiven Electricität. Es war anzunehmen, dass diese Erscheinung bedingt werde durch das Nebenlicht, welches der horizontal bewegliche Deckel noch seitlich in den Apparat eintreten liess. Diese Vermuthung bestätigt sich, denn als wir den Horizontaldeckel durch den oben erwähnten cylindrischen Aufsatz ersetzten, fand sich die Zerstreuung der negativen Electricität viel geringer, als vorher. Bei einer negativen Ladung von 481 Scalentheilen ergaben sich in 3 Minuten folgende Abnahmen:

	Zeit:	1	2	3	Minuten.
Abnahme:	Horizontaldeckel	25	45	65	Scalentheile.
	Cylindrischer Aufsatz	13	24	31	

Frisch abgeschmirgeltes Zink ist danach selbst gegen zerstreutes Tageslicht empfindlich.

Es stand zu erwarten, dass bei Verwendung höherer Spannungen sich die Erscheinung mit noch grösserer Deutlichkeit zeigen werde. Wir ersetzten deshalb das Quadrantelectrometer durch ein Exner'sches Electroskop, dem mittelst einer trockenen Säule eine Ladung von ca. ± 175 Volts ertheilt werden konnte.

Es ergaben sich hier die folgenden Zahlen:

Belichtung durch Sonnenlicht.

I. Negative Ladung von 175 Volts.

Datum: 2. VI. 89.

	Zeit:	1/2	1	Minute.
Abnahme:	belichtet	150	175	Volts.
	unbelichtet	10	15	

II. Positive Ladung von 175 Volts.

	Zeit:	1/2	1	Minute.
Abnahme:	belichtet	—	3	Volts.
	unbelichtet	5	6	

Nach 40 Secunden Belichtung war eine deutliche Divergenz des Electroskops, falls die Anfangsladung negativ war, überhaupt nicht mehr zu constatiren.

Die oben erwähnte Empfindlichkeit frisch abgeschmirgelten Zinks liess es wahrscheinlich erscheinen, dass auch die actinoelectrische Kraft des zerstreuten Tageslichtes bei dieser Versuchsanordnung noch deutlicher hervortreten würde. Die Sonne verliess den Apparat ca. 3 Uhr nachmittags. Es wurden nach dieser Tageszeit die obigen Versuche unter Verwendung des Exner'schen Electroskops wiederholt. Es ergaben sich hier noch folgende Abnahmen:

Belichtung durch Tageslicht.

	Zeit:	1/2	1	1 1/2	2	Minuten.
Abnahme:	bel.:	35	54	65	95	Volt.
	unbel.:	8	18	30	31	

Die Zahlen in der letzten Horizontalreihe würden auch hier bedeutend kleiner ausgefallen sein, wenn wir den Apparat nicht durch den Horizontaldeckel, sondern durch den cylindrischen Aufsatz geschlossen gehalten hätten.

In gleicher Weise wie blankes Zink, vielleicht sogar noch kräftiger, wirkten frisch gereinigte Oberflächen der Metalle Aluminium und Magnesium.

§ 3. Die von F. Exner construirten transportabeln Apparate[1]) zur Bestimmung der atmosphärischen Electricität erlaubten uns, die bislang beschriebenen Versuche, wenn auch in etwas anderer Anordnung, im freien Felde zu wiederholen. Wir benutzten einfach Drähte aus Zink, Aluminium und Magnesium, die direct an dem Knopfe des Exner'schen

1) F. Exner, Wien. Ber. 95. II. Abth. p. 1084. 1887.

Electroskops befestigt wurden, nachdem sie zuvor sorgfältig abgeschmirgelt waren.

Verwandte man einen Aluminiumdraht von 30 cm Länge, so hielt ein so hergerichtetes Electroskop im Sonnenlichte negative Electricität überhaupt nicht; in weniger als 2 Secunden nahm die Spannung von 200 Volts auf Null ab. Sobald man im Sonnenlichte die Verbindung zwischen dem negativen Pole einer trockenen Säule und dem Aluminiumblättchen des Electroskops aufhob, verschwand die Ladung fast momentan, um, wenn das Electroskop auf freiem Felde emporgehalten wurde, sofort einer hohen, oft 150 Volts betragenden positiven Spannung Platz zu machen.

Wie wir weiter unten ausführen werden, ist die letztere Ladung einer Einwirkung der atmosphärischen Electricität zuzuschreiben. Will man daher den Einfluss der Belichtung allein studiren, so ist der zu belichtende Körper in dem Inneren eines zur Erde abgeleiteten Drahtgitters unterzubringen. Bei allen weiteren Belichtungsversuchen im Freien haben wir daher diese Vorsichtsmaassregel gebraucht. Stellt man die Versuche im Inneren eines Zimmers bei geöffnetem Fenster an, so kann dieser Schutz natürlich entbehrt werden.

Obgleich durch ein solches Drahtnetz ein Theil der Lichtstrahlen aufgefangen wird, ist doch die Entladung auf freiem Felde eine so schnelle, dass, wenn man die Erscheinung bei hohem Sonnenstande messend verfolgen will, Aluminiumdrahtstückchen von nur circa 10 mm Länge in Anwendung gebracht werden können.

Bei dem Bestreben, das Exner'sche Electroskop in eine Art Photometer für die actinoelectrisch wirksamen Strahlen der Sonne umzuwandeln, erkannten wir bald, dass eine Hauptschwierigkeit in dem Umstande lag, dass die Entladungszeit so ungemein stark von der Oberflächenbeschaffenheit der belichteten Metalle abhängt. Frisch abgeschmirgelte Oberflächen der lichtempfindlichen Metalle zeigen die Entladung durch Sonnenlicht oft in dem doppelten Maasse, wie Oberflächen, die vielleicht 5 Minuten lang dem Lichte ausgesetzt waren.

Dieser sehr störende Uebelstand lässt sich dadurch stark vermindern, dass man eine jedesmal frisch amalgamirte Zinkkugel in Anwendung bringt.

Beim Gebrauche solcher Kugeln stellt es sich heraus, dass eine amalgamirte Zinkfläche fast noch lichtempfindlicher ist, als alle die zuvor genannten Metalle. Eine derartige Kugel von 3 cm Durchmesser entladet an klaren Tagen ein bis zum Maximum geladenes Exner'sches Electroskop, ohne Anwendung von Sonnenlicht, lediglich unter dem Einflusse des blauen Himmelslichtes in wenigen Secunden vollständig.

Auch bei ganz bewölktem Himmel lässt sich bei geöffnetem Fenster die Entladung durch das zerstreute Tageslicht selbst im Zimmer noch deutlich zeigen.

Verbindet man ferner eine derartige Zinkkugel mit dem negativen Pole einer aus 4000 Plattenpaaren bestehenden Zamboni'schen Säule von grossem inneren Widerstande dauernd, so sinkt die Spannung dieses Poles auf ein Minimum, sobald die Kugel vom Sonnenlicht getroffen wird.

Die Verwendung solcher Kugeln als lichtempfindliche Körper in einem Photometer für die actinoelectrisch wirksamen Strahlen der Sonne scheint ausführbar zu sein; eine Beschreibung der Methode, falls sie sich bewährt, möchten wir einer späteren Mittheilung vorbehalten.

§ 4. Es ist ohne Frage ein sehr bemerkenswerther Umstand, dass bislang nur electropositive Metalle sich gegen das Sonnen- und Tageslicht empfindlich zeigten. Es stand daher zu erwarten, dass, wenn Metalle gewählt wurden, welche noch electropositiver sind, als Zink, Aluminium, Magnesium, mindestens die gleiche Lichtempfindlichkeit hervortreten würde. Wir schritten daher zu Versuchen mit Kalium und Natrium. Leider verbietet die Natur dieser Metalle eine unmittelbare Verwendung, da eine Herstellung blanker Oberflächen derselben in atmosphärischer Luft unmöglich ist. Die Lichtempfindlichkeit der Amalgame brachte uns auf den Gedanken, auch hier die Metalle durch ihre Amalgame zu ersetzen. Aber selbst diese überziehen sich, der Luft ausgesetzt, sofort mit einer Schicht der Hydroxyde der betreffenden Metalle. Völlig reine Oberflächen sind möglich an einem ausfliessenden Strahle.

Wir halfen uns daher dadurch, dass wir geringe Quantitäten der Alkalimetalle in Hg auflösten (um das Erstarren der

Amalgame zu verhindern, darf der Gehalt an Alkalimetall nur gering gewählt werden) und das Licht auf freie Strahlen dieser Lösung wirken liessen. In Fig. 1 ist der von uns zu diesen Versuchen benutzte Apparat dargestellt.

Eine offene Pappschachtel AA' (Metallische, selbst Eisenschalen, können nicht verwandt werden, da sie bei der Berührung mit Alkalimetallamalgamen sofort amalgamirt werden) durch drei Siegellackfüsschen x isolirt, trug einen Ständer T, an welchem ein gläsernes Tropfgefäss B vermittelst eines angekitteten Drahtringes befestigt war. Wurde B mit kalium- oder natriumhaltigem Quecksilber gefüllt, so trat das Metall in feinem Strahle aus der Oeffnung O aus. Offenbar bildet sich hier momentan stets eine reine Oberfläche. Wir hatten drei solche Apparate hergerichtet, einen für reines Quecksilber, einen zweiten für die Auflösung von Na in Hg und einen dritten für die Lösung von K in Hg. Um Tropfensammlerwirkungen auszuschliessen, wurden die abgeflossenen Quecksilbermengen durch einen Eisendraht leitend mit dem Metall im Tropfgefäss verbunden. Zugleich vermittelte dieser Draht die Verbindung mit dem zu den Versuchen verwandten Exner'schen Electroskope.

Es zeigte sich bei positiver Ladung bei keinem der Apparate irgend eine Einwirkung des Lichtes, dagegen nahm die Ladung selbst im zerstreuten Tageslichte (bei sehr trübem Himmel) schnell ab, sobald sie negativ war, und das Quecksilber Spuren von K oder Na enthielt; reines Quecksilber dagegen war vollkommen unwirksam. Letzteres wurde auch noch auf andere Weise bestätigt, indem ein mit eben filtrirtem, reinen Quecksilber gefülltes Schälchen dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Irgend eine abnorme Zerstreuung negativer Electricität war hier nicht wahrzunehmen.

Eine Beobachtungsreihe, betreffend die Lichtempfindlichkeit der Amalgame, mag hier Platz finden. Dieselbe wurde am 2. October 1889 bei stark verschleiertem Sonnenlichte durchgeführt. Als Electrometer diente das calibrirte Exner'sche Electroskop. In folgender Tabelle bezeichnet V_0 die dem Tropfapparat ertheilte Spannung V_t den Rest derselben

nach t Secunden Belichtung. Es ergaben sich bei negativer Ladung folgende Zahlen:

		V_0 (Volt)	V_t (Volt)	t''
1)	Reines Hg	185	175	30″
2)	Hg + Zn	195	116	15″
3)	Hg + Na	195	0	10″
4)	Hg + K	195	0	5″

Wenn in den Amalgamen das in dem Hg gelöste Metall das wirksame Agens ist, so dürften obige Versuche erlauben, die verschiedenen Metalle nach ihrer Lichtempfindlichkeit in folgender Weise zu ordnen:

K, Na, (Mg, Al), Zn, Sn.

Es ist interessant, dass diese Reihe genau mit der Volta'schen Spannungsreihe zusammenfällt. Auch Zinn konnte in diese Reihe mit aufgenommen werden, da amalgamirte Oberflächen dieses Metalls eine, wenn auch vergleichsweise schwache, doch immerhin deutlich wahrnehmbare Wirkung zeigen.

Versuche mit reinen, aber nicht amalgamirten Oberflächen der Metalle: Zinn, Cadmium, Blei, Kupfer, Messing, Eisen, (Kohle), Platin haben nur negative Ergebnisse geliefert, mochten wir sie in dem eingangs beschriebenen Belichtungsapparate oder unmittelbar am Exner'schen Electroskope verwenden.

§ 5. In meteorologischer Hinsicht schien uns die Frage von Wichtigkeit, wie sich eine dem Lichte ausgesetzte Wasserfläche verhalten würde. Wir verwandten daher zunächst reines (Regen-) Wasser, mit welchem wir die Schale des in § 2 geschilderten Belichtungsapparates füllten; ferner auch stark dampfendes heisses Wasser, um festzustellen, ob vielleicht der von der Wasserfläche aufsteigende Dampf unter dem Einflusse des Sonnenlichtes negative Electricität mit sich führe. Schliesslich verwandten wir noch kalte und heisse Kochsalzlösungen, und zwar im Hinblick auf den Verdampfungsprocess auf der Oberfläche des Meeres.[1]) Bei allen diesen Flüssigkeiten haben wir eine deutliche actinoelectrische Einwirkung der Sonnenstrahlen nicht feststellen können. Zwar

1) Palmieri findet negative Electrisirung mit Meerwasser gefüllter belichteter Schalen. Vgl. Beibl. 13. p. 23. 1889.

zeigte sich häufig bei geöffnetem Apparate ein etwas grösserer Electricitätsverlust, als bei geschlossenem, doch dürften sich die geringen beobachteten Unterschiede auf die lebhaftere Circulation der immer staubhaltigen Luft in dem geöffneten Apparate zurückführen lassen.

Wenn in den letztgenannten Fällen wirklich noch eine actinoelectrische Wirkung der Sonnenstrahlen vorhanden ist, so ist sie jedenfalls viel hundertmal geringer als die, welche an blanken Zink- und Aluminiumflächen wahrgenommen wird.

Mit den Versuchen an Wasserflächen steht im Einklange, dass benetzte lichtempfindliche Metalle fast vollständig unwirksam sind. Es genügt, einen frisch abgeschmirgelten Aluminiumdraht einige mal durch die Finger zu ziehen, um seine Lichtempfindlichkeit auf ein Minimum herabzusetzen.

Interessant ist, dass wenigstens ein nicht metallischer Körper aufgefunden werden konnte, der deutlich auf das Sonnenlicht reagirt; es ist dies die Balmain'sche Leuchtfarbe. Dieselbe wurde in Pulverform in einer kleinen offenen Pappschachtel, durch deren Boden ein mit dem Exner'schen Electroskop verbundener Eisendraht geführt war, dem Lichte ausgesetzt. Die ganze Vorrichtung umschloss, um ein Stäuben des leichten Pulvers zu verhindern, ein oben mit einer Gypsplatte verschlossener Metallkasten. Zur Controle wurden die Versuche mit leerer Schachtel wiederholt.

Es ergaben sich bei Verwendung von Sonnenlicht hier folgende Zahlen:

Versuche mit Balmain'scher Leuchtfarbe.

1) Pappschachtel allein:

Datum: 2. X. 89. negative Ladung:

V_0		V_t		t
Diverg.	Volt	Div.	Volt	
29,0	258	28,4	254	60''
2) Pappschachtel mit Balmain'scher Farbe gefüllt:				
a. negative Ladung:				
29,2	260	19,8	197	60''
b. positive Ladung:				
24,5	228	23,2	219	60''

Flächen, die mit einer Balmain'sche Farbe enthaltenden Gelatinelösung bestrichen sind, zeigen keine Einwirkung des Lichtes.

Es wäre von Interesse, andere phosphorescirende Substanzen auf ihre electrische Lichtempfindlichkeit zu untersuchen.

§ 6. Zur bequemen Ausführung und Demonstration der Mehrzahl der beschriebenen und noch zu schildernden Versuche verwandten wir den folgenden einfachen Apparat.

Ein kreisrunder, starker Metallteller *AB* (Fig. 2) ist in seiner Mitte *M* durchbohrt. Hier ist eine aussen stark mit Siegellack umkleidete Glasröhre eingeführt. Wahrscheinlich wird sich hier noch besser ein durchbohrter Ebonitcylinder, der ganz dünn mit Schellackfirniss[1]) überzogen ist, verwenden lassen.

Der etwa 1 cm dicke und 25 cm lange Eisenstab *AC* ist bei *A* an die Metallplatte angenietet und dient zum Befestigen des Apparates in einem eisernen Retortenhalter.

Als lichtempfindlicher Körper dient eine massive, amalgamirte Zinkkugel *K* von 3 cm Durchmesser, in welche ein etwa 2 mm starker Eisendraht fest eingeschraubt ist. Letzterer muss durch die Bohrung des isolirenden Trägers *EF* willig hindurch passen. Das Schräubchen *s* gestattet, die lichtempfindliche Kugel mit einem (zweckmässig calibrirten) Gold- oder Aluminiumblattelectroskop in Verbindung zu setzen. Die innen geschwärzte Metallhülle *H* dient dazu, die Kugel vor der Einwirkung des Lichtes zu schützen, solange keine Belichtung derselben gewünscht wird. Ueber den etwa 2 cm hohen Metallrand *RR'* kann entweder ein Cylinder aus Drahtnetz oder ein solcher aus Metall mit geradem, verbreitertem Rande geschoben werden. Letzterer Cylinder ist in der Figur mit *H'* bezeichnet und punktirt angedeutet.

Die Zinkkugel *K* (Fig. 2a u. b) wird durch das trichterförmige Glasgefäss (Fig. 2c) ersetzt, wenn es sich um die Untersuchung von Flüssigkeitsoberflächen handelt. Auch ein analog construirtes metallenes Schälchen ist für viele Versuche zweckdienlich.

§ 7. Zur Anstellung des Fundamentalversuches mit Sonnen- oder hellem Himmelslichte verfährt man folgender-

1) Vgl. F. Exner, l. c. p. 1090. Anm. 2.

massen: Nachdem die Zinkkugel frisch amalgamirt, die hierzu verwandte verdünnte Schwefelsäure durch Waschen in reinem Wasser entfernt und durch festes Abreiben mit einem groben leinenen Tuche sorgfältig jede Feuchtigkeit entfernt worden ist, führt man die Kugel schnell in den Apparat ein, indem man ein Berühren ihrer blanken Oberfläche mit den Fingern vermeidet, und deckt die Hülle H darüber. Alsdann ertheilt man dem Electroskope und damit auch der Kugel eine negative Ladung und entfernt die Hülle H. Es findet dann im Sonnenlicht bei offenem Fenster alsbald ein schnelles Zusammenfallen der Blättchen des Electroskopes statt. Man wiederholt jetzt den Versuch mit positiver Electricität und überzeugt sich leicht, dass eine positive Ladung fast gar keinen Verlust erleidet, selbst nicht bei minutenlanger Belichtung, vorausgesetzt, dass alle isolirenden Stützen und natürlich auch das Electroskop selbst vorzüglich isoliren.

Wird der Versuch im Freien angestellt, so ist das cylindrische Drahtgitter in Anwendung zu bringen, um den Einfluss der atmosphärischen Electricität zu eliminiren, sonst verfährt man natürlich in gleicher Weise.

Auch der oben erwähnte Versuch, dass der negative Pol einer vielplattigen trockenen Säule von grossem inneren Widerstande durch das Sonnenlicht vermittelst der Zinkkugel entladen wird, lässt sich mit vorstehendem Apparate leicht bewahrheiten.

Das Austreten negativer Electricität aus der belichteten amalgamirten Zinkkugel kann auch durch folgende Abänderung des Versuches gezeigt werden. Man ersetze die Zinkkugel K durch eine Messingkugel und lade das Electroskop positiv; es tritt keine Aenderung der Ladung ein, mag man die Messingkugel belichten oder nicht. Nähert man dagegen die amalgamirte Kugel K, die zur Erde abgeleitet und belichtet ist, der Messingkugel bis auf eine geringe Entfernung (1—5 mm), so fallen sofort die Blättchen des Electroskops zusammen.

§ 8. Da die in Rede stehenden Erscheinungen selbst im zerstreuten Tageslichte nachweisbar sind, so liegt die Vermuthung nahe, dass auch Strahlen von geringerer Brechbarkeit, als man bisher annahm, actinoelectrisch wirksam

sind. Man kann sich davon leicht überzeugen, indem man die Kugel mit der Hülle *H'* umgibt, deren obere Oeffnung durch verschiedene, auf kurzwelliges Licht mehr oder weniger absorbirend wirkende Substanzen (Glasplatten verschiedener Färbung, Glimmer, Gypsplatten) verschlossen werden kann.

Eine derartige Versuchsreihe bei heiterem, wenn auch nicht absolut klarem Himmel möchten wir hier mittheilen. Der Apparat war dabei aus einem schrägen Fenster des Hausdaches emporgehoben. Bezeichnet man wieder die der Kugel mitgetheilte negative Anfangsladung mit V_0, den Rest der Ladung nach t Secunden Belichtung mit V_t, so kann man die bei verschiedenen absorbirenden Substanzen gemachten Beobachtungen in folgender Weise zusammenstellen:

Datum: 24. IX. 89.	V_0 (Volt)	V_t (Volt)	t Secunden
1) Kugel frei . . .	260	0	5
2) Gypsplatte . . .	260	93	5
3) Fensterglas . .	260	85	60
4) Blaues Cobaltglas	260	142	60
5) Rothes Glas . .	260	250	60
6) Kugel frei . . .	260	20	5

Aus dieser Reihe geht hervor, dass die Wirkung durch Gyps fast ungeschwächt hindurchgeht, dass gewöhnliches und blaues Glas einen beträchtlichen Theil der Wirkung hindurchlassen, dass dagegen rothes Glas die Wirkung aufhebt.

In Bezug auf Glimmer findet man übereinstimmend von allen Beobachtern angegeben, dass die vom Zinkbogenlichte oder Funkenlichte ausgehende Wirkung durch Zwischenschaltung eines dünnen Blättchens genannten Minerals vollständig vernichtet wurde. Für Sonnenlicht und amalgamirte Zinkflächen ist diese Behauptung nicht zutreffend, auch durch Glimmer geht ein grosser Theil der actinoelectrischen Wirkung hindurch, wie die folgende Versuchsreihe zeigt, bei welcher das Licht des blauen Himmels, also nicht directes Sonnenlicht, in Verwendung kam:

Datum: 2. X. 89.	V_0 (Volt)	V_t (Volt)	t
1) Kugel frei	231	127	15''
2) Glimmer .	231	120	60''
3) Kugel frei	231	0	60''

§ 9. Es ist bekanntlich durch Hallwachs[1]) festgestellt worden, dass eine von ultraviolettem Lichte getroffene Metallplatte eine spontane, positive Ladung annimmt, eine Ladung, die nach den Versuchen von Bichat und Blondlot[2]) noch dadurch gesteigert werden kann, dass ein kräftiger Luftstrom auf die blanke Oberfläche des Metalls geleitet wird. Wir haben diese Versuche mit Sonnenlicht wiederholt und auch hier eine positive Ladung einer Zinkplatte, sowohl rein wie amalgamirt, und einer Aluminiumscheibe nachweisen können.

Verbindet man die letztere, während sie dem Sonnenlichte ausgesetzt ist, mit dem Quadrantelectrometer, so erfolgt sofort eine langsam bis etwa $2^1/_2$ Volt ansteigende Ablenkung der Electrometernadel. Leitet man jetzt mittelst eines Kautschukgebläses einen kräftigen Luftstrom auf die Platte, so steigert sich die Electrisirung der letzteren so, dass die Scala aus dem Gesichtsfelde verschwindet. Man constatirt leicht, dass die beschriebene Wirkung gänzlich ausbleibt, sobald man die Aluminiumscheibe durch irgend eine beliebige andere Metallplatte ersetzt.

§ 10. Es erübrigt nun noch, auf die oben berührte Einwirkung der atmosphärischen Electricität auf belichtete Drähte oder Flächen der empfindlichen Metalle zurückzukommen.

Es war bemerkt worden, dass ein mit solchen Metallen verbundenes Electroskop, wenn es bei hellem Tageslicht auf freiem Felde emporgehalten wird, einen Ausschlag zeigte, dem eine häufig weit über 100 Volts gehende positive Spannung entsprach. Dass die Lichtstrahlen an sich eine derartige starke positive Electrisirung hervorbringen sollten, war durchaus unwahrscheinlich, und in der That zeigten einige einfache Controlversuche, dass die Divergenz der Blättchen lediglich durch die atmosphärische Electricität verursacht wurde.

Es wirken Drähte der genannten Metalle gerade so, als ob mit dem Knopfe des Electroskopes ein Flammencollector leitend verbunden wäre. Hiervon überzeugten wir uns durch folgenden Versuch:

1) Hallwachs, Wied. Ann. **34.** p. 731. 1888.
2) Bichat u. Blondlot, Beibl. **13.** p. 38. 1889.

Am 18. Juni d. J., einem heiteren Tage, stellten wir auf freiem Felde unter Mittag eine isolirte Flamme auf, und dicht daneben, ebenfalls isolirt, einen horizontal gerichteten, gereinigten Aluminiumdraht von ca. 20 cm Länge. Die Spitze des Drahtes war im Niveau mit der Spitze der Flamme. Man konnte so schnell hintereinander bald die Flamme, bald den Draht als Collector verwenden. Am Electroskop zeigten sich folgende Divergenzen:

	Divergenzen					Mittel
1) Collector die Flamme:	11,9	12,5	12,5	12,0		12,2
2) „ der bel. Draht:	12,2	12,5	12,8	12,5	12,5	12,5
3) „ die Flamme:	12,5	12,5	12,0	12,3	12,4	12,3

Drähte aus anderen Metallen, wie Kupfer, Eisen, Messing, Platin, zeigen die Erscheinung durchaus nicht, selbst nicht auf hohen Bergspitzen unter der Influenz eines Potentialgefälles von nahezu 2000 Volts pro Meter, wie analoge Versuche am 16. Juli d. J. an einem ganz normalen Tage oben auf dem Gorner-Grat, also in einer Meereshöhe von 3136 m zeigten. An eine Spitzenwirkung im gewöhnlichen Sinne darf also bei diesen Versuchen nicht gedacht werden, vielmehr beweisen dieselben in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen von Lenard und Wolf[1]) bei künstlicher ultravioletter Belichtung, dass von der Oberfläche der Metalle Zink, Aluminium, Magnesium sich leitende Theilchen entfernen müssen. Es wirken daher solche Drähte gerade so, wie Wassercollectoren oder Flammen.

§ 11. Stellen wir schliesslich die Resultate unserer Untersuchung kurz zusammen, so ergibt sich Folgendes:

Blanke, frische Oberflächen der Metalle: Zink, Aluminium, Magnesium werden durch das Sonnen- und Tageslicht entladen, falls ihnen eine negative Ladung ertheilt wurde. Dabei nehmen sie spontan eine positive Ladung an, deren Betrag durch Anblasen erhöht werden kann.

Eine noch bedeutendere Lichtempfindlichkeit zeigen die Amalgame gewisser Metalle. Ordnet man dieselben nach dem Grade ihrer Empfindlichkeit, so ergibt sich folgende Reihenfolge: K, Na, Zn, Sn. Da reines Quecksilber keine Wirkung gibt, so ist die Voraussetzung vielleicht gestattet,

1) Lenard u. Wolf, Wied. Ann. 37. p. 443. 1889.

das wirksame Agens das im Hg gelöste Metall anzusehen. Unter dieser Annahme ergibt sich für die Lichtempfindlichkeit folgende mit der Volta'schen übereinstimmende Reihe:

K Na (Mg Al) Zn Sn.

Alle anderen bislang in das Bereich der Untersuchung gezogenen Metalle, als:

Sn, Cd, Pb, Cu, Fe, Hg, Pt und Gaskohle

zeigten obige Wirkung nicht. Ebenso verhielten sich im allgemeinen die Oberflächen sonstiger, nichtmetallischer Körper; der einzige nichtmetallische Körper, der eine deutliche Einwirkung des Sonnenlichtes erkennen liess, war pulverförmige Balmain'sche Leuchtfarbe.

Ebensowenig zeigte sich die fragliche Erscheinung bei den untersuchten Flüssigkeiten. Kaltes und heisses Wasser, kalte und heisse Kochsalzlösungen waren vollkommen unwirksam. Dementsprechend kann man die Lichtempfindlichkeit der zuerst genannten Metalle sofort durch Benetzung ihrer Oberflächen zerstören.

Die Belichtungsversuche können in doppelter Weise angestellt werden. Bei Versuchen im freien Felde empfiehlt sich die Verwendung von Zink-, Aluminium-, Magnesiumdrähten oder kleinen, mit Eisenstift versehenen, amalgamirten Zinkkugeln. (Hier überzeugt man sich auch leicht, dass die belichteten Oberflächen genannter Metalle an Stelle von Flammen als Collectoren verwandt werden können.) Oder man benutzt — und dies empfiehlt sich namentlich für Demonstrationszwecke — den beschriebenen Belichtungsapparat. Mit demselben lässt sich zeigen, dass:

1) amalgamirtes Zink bei negativer Ladung im Sonnenlicht fast momentan entladen wird;

2) dass das letztere nicht eintritt bei positiver Ladung;

3) dass eine amalgamirte Zinkkugel einen ihr nahe gebrachten positiv electrischen Körper unter dem Einflusse des Lichtes entladet;

4) dass auch im zerstreuten Tageslichte deutliche Entladung eintritt, wenn auch erst in längerer Zeit;

5) dass von lichtabsorbirenden Substanzen die Wirkung vollends aufhebt: rothes Glas, dass dagegen die folgenden die Wirkung fast ganz oder doch theilweiss durchlassen: Gyps, Glimmer, Fensterglas, blaues (Cobalt-)Glas.

In meteorologischer Beziehung dürften die hier mitgetheilten Versuche noch insofern von Interesse sein, als sie zeigen, dass der Haupteinwand, der gegen die Arrhenius'sche Theorie der Luftelectricität erhoben worden ist, nämlich die Unwirksamkeit der Sonnenstrahlen, nicht mehr in vollem Umfange aufrecht erhalten werden kann.

Wolfenbüttel, im October 1889.

II. *Ueber ein Silber-Quecksilberelement und dessen Beziehung zur Temperatur; von Franz Streintz.*

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Cl., Bd. 98. Abth. IIa. vom 4. April 1889; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. VI Fig. 5—6.)

Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik auf die electrolytischen Vorgänge im reversibeln galvanischen Elemente durch H. v. Helmholtz[1]) führt zu dem Ergebnisse, dass die Differenz zwischen der electrischen und der chemischen Energie des Elementes äquivalent ist dem Producte aus der absoluten Temperatur mit dem Differentialquotienten der an den Polen auftretenden Potentialdifferenz nach der Temperatur, welch letztere Grösse als Temperaturcoëfficient des Elementes früher nur von rein praktischem Interesse war. Uebertrifft die chemische Energie (die Wärmetönung) die als Stromarbeit auftretende electrische Energie, so ist der Temperaturcoëfficient negativ, tritt der umgekehrte Fall ein, dann ist derselbe positiv. Aus diesem Verhalten des Coëfficienten ist dann sofort ersichtlich, ob das Element seine chemische Energie nur theil-

1) H. v. Helmholtz, Berl. Ber. 1882. p. 22 u. 525.

weise in electrische umsetzt, oder ob es auf Kosten seines eigenen Wärmeinhaltes thätig ist.[1])

Bei einer Untersuchung, welche ich vor mehreren Jahren über die electromotorischen Kräfte von Elementen, die nach dem Typus des Daniellelementes gebildet waren, angestellt habe[2]), hatte sich ergeben, dass die Combination:

$$Ag \mid Ag_2SO_4 + Hg_2SO_4 \mid Hg$$

die electromotorische Kraft Null besass. Es erschien daher mit Rücksicht auf die Helmholtz'sche Theorie nicht ohne Interesse, dieses merkwürdige Element eingehender zu untersuchen und die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft von der Temperatur kennen zu lernen. Denn wenn es sich ergibt, dass die Potentialdifferenz mit viel empfindlicheren Hülfsmitteln als damals angewendet wurden, gemessen, bei ungefährer Zimmertemperatur verschwindet, und wenn ferner der Temperaturcoëfficient der Beobachtung nicht entgeht, so muss das Element bei hoher Temperatur entgegengesetzte Potentialdifferenz zeigen, wie bei niedriger, und daher auch der Coëfficient das eine mal das positive, das andere mal das negative Vorzeichen erhalten. Damit aber gehört das Element je nach seiner Temperatur T bald der einen, bald der anderen jener eingangs erwähnten Kategorien an; der Uebertritt findet bei einer Temperatur T_0, welche durch die Potentialdifferenz $p_0 = 0$ gegeben ist, statt. T_0 soll die Temperatur des Polwechsels genannt werden und kann auch dahin definirt werden, dass bei derselben weder eine Umsetzung von chemischer Energie, noch eine solche von thermischer in electrische Energie stattfindet.

Vorversuche, welche mit einem Element, das sich in einem Reagensgläschen befand, angestellt wurden, bestätigten die Vermuthung. Tauchte das Gläschen in ein mit Eiswasser gefülltes Gefäss, so bildete Silber den positiven Pol, stand es hingegen in heissem Wasser, dann bildete Quecksilber den positiven Pol.

1) Vgl. die experimentellen Bestätigungen durch die Arbeiten von S. Czapski, Wied. Ann. **21.** p. 209. 1884; A. Gockel, Wied. Ann. **24.** p. 618. 1885; H. Jahn, Wied. Ann. **28.** p. 21. 1886.

2) F. Streintz, Wien. Ber. **77.** 21. März 1878.

Anordnung und Methode der Untersuchung.

Ein dünnwandiges Glasgefäss *A* (Fig. 5) von 6,5 cm Höhe und 2,5 cm lichtem Durchmesser, stand mittelst eines unten angeschmolzenen langen Capillarrohres und eines kurzen Kautschukschlauches mit einem Glasgefässe *B* in Verbindung. Das Gefäss *A* und ein Theil der Capillare befand sich in der Mitte eines grossen, oben offenen Kupferkessels, welcher mit einem seitlichen Loche versehen war, durch welches die Capillare in einem durchbohrten Kautschukpfropfen luftdicht hindurchgeführt werden konnte. In das Gefäss *B* wurde so lange chemisch reines Quecksilber gegossen, bis der Boden des Gefässes *A* bedeckt war. Nach sorgfältiger Beseitigung aller Luftblasen aus der Capillare erhielt das Gefäss *B* eine Kappe, durch welche ein Stück Platindraht zur Verbindung zwischen Quecksilber und Galvanometerleitung hindurchgesteckt war. Auf die Hg-Oberfläche in *A* kam ein etwa daumenbreiter Brei einer Mischung von Mercurosulfat und Silbersulfat zu stehen. Auf denselben wurde vorsichtig die Lösung des Silbersulfates gegossen, bis das Gefäss etwa bis Dreiviertel seiner Höhe gefüllt war. Darauf wurde das Gefäss, mit Filtrirpapier bedeckt, so lange sich selbst überlassen, bis die durch Mischung mit der Paste etwas milchig gewordene Lösung wieder vollständig geklärt war. Nur an der Oberfläche schwammen einzelne weisse Pünktchen, welche mit Filtrirpapier sorgfältig entfernt wurden. Schliesslich wurde das Gefäss durch einen Kautschukpfropfen in der Weise geschlossen, dass sich zwischen ihm und der Flüssigkeit noch eine Luftschicht befand. Der Pfropfen besass zwei Durchbohrungen, von denen die eine zur Aufnahme eines in Fünftelgrade getheilten Thermometers, dessen Kugel in die Salzlösung tauchte, diente, während durch die andere ein längeres, unten und oben offenes Glasrohr führte, in welchem ein bei 0,2 cm dicker Silberdraht stak, ohne seine Lage verändern zu können. Ein offenes Glasrohr wurde gewählt, um eine Erhöhung des Druckes im Gefässe bei steigender Temperatur zu verhindern. Vor Verunreinigung des Gefässes mit Staub schützte ein in den oberen Rand des Rohres geschobenes Stückchen Watte.

Der Draht, bestehend aus chemisch reinem Silber — ich verdanke denselben der Güte des Hrn. Dr. H. Jahn —, war an seinem unteren, in die Flüssigkeit tauchenden Ende zu einer kurzen Spirale gewickelt und ragte mit seinem oberen Ende weit aus dem Kupferkessel heraus, sodass er erst in einer grösseren Entfernung von demselben mit der Galvanometerleitung in Verbindung trat.

Durch die Ausdehnung, welche den beiden Electroden Hg und Ag gegeben wurde, glaube ich etwaige durch thermoelectrische Ströme zwischen den Metallen der Electroden und dem Kupfer der Leitung hervorgerufene Störungen vermieden zu haben.

Die verwendeten Salze waren aus der Fabrik Trommsdorff in Erfurt als chemisch rein bezogen. Das Mercurosulfat (Hg_2SO_4), welches im hiesigen Laboratorium bei Herstellung von Normal-Clarkelementen verwendet wird, ist vollkommen weiss und pulverförmig. Es wurde mit der Lösung des Silbersulfates in kaltem Zustande solange umgerührt, bis ein teigartiger Brei entstand. Zuweilen pflegt man bei Herstellung von Clarkelementen den Brei zu erhitzen, um etwaige Luftblasen zu entfernen. Davon wurde abgesehen, weil das Quecksilbersalz bei höherer Temperatur basische Salze — charakteristisch durch ihre hellgelbe Färbung — bildet, welche das electromotorische Verhalten verändern können. Einige mit erhitzten Lösungen vorgenommene Versuche scheinen darauf hinzudeuten. Ich zog es daher vor, lieber einige Luftbläschen in Kauf zu nehmen, welche übrigens bei der bekannten electrischen Indifferenz des Sauerstoffs der Atmosphäre zu den Metallen die Resultate kaum beeinflussen werden.

Das Silbersulfat (Ag_2SO_4) theilt mit anderen Salzen des Silbers die Eigenschaft, dass es durch metallisches Quecksilber zerlegt wird, sodass sich Silberamalgam bildet. Durch das Auftreten eines derartigen Processes secundär chemischer Natur würde der Vorgang im Element irreversibel werden. Es wurde aber die Beobachtung gemacht, worüber ich später eingehend berichten werde, dass sich die Paste von Hg_2SO_4 als eine vor dem Angriffe des Hg auf die Silberlösung vollständig schützende Schicht bewährte.

Hg_2SO_4 ist in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur schwer, bei der Siedetemperatur etwas leichter löslich. Um eine möglichst concentrirte Lösung zu erhalten, wurde die Mischung von Salz und destillirtem Wasser längere Zeit im Kochen erhalten. Die so entstandene Lösung wurde dann auf die niederste Temperatur gebracht, bei welcher die electromotorische Kraft des Elementes beobachtet werden sollte. Es trat Ausscheidung von festem Salze in Form feiner Nadeln ein. Darauf filtrirte ich die Lösung und brachte sie an einen dunklen Ort, da das Salz durch das Licht zersetzt wird. An einem der folgenden Tage zeigte sich, dass aus der Lösung wieder festes Salz ausgefallen war. Die Flüssigkeit wurde nun abermals auf die erwähnte niedere Temperatur gebracht und nach einigen Stunden von neuem filtrirt. Damit war aber der Process des Ausscheidens von festem Salze noch immer nicht beendet. Da die Lösung doch endlich im Elemente verwendet werden musste, und dieses durch eine längere Reihe von Tagen in Untersuchung blieb, so war ich nie sicher, ob nicht noch weitere geringfügige Veränderungen der Concentration vorgingen, welche die electromotorische Kraft des Elementes durch bei verschiedenen Temperaturen hervorgerufene Concentrationsunterschiede beeinflussen können.

Um ein Bild über diesen Vorgang zu gewinnen, stellte ich ein zweites Gefäss *A* her, in welches an zwei gegenüberliegenden Seiten *PP'* zwei Platindrähte eingeschmolzen waren, die im Inneren des Gefässes den Contact mit kleinen und steifen Platinblechen herstellten. Mit Hülfe eines kleinen Inductoriums, einer Brückenwalze nach Kohlrausch und eines Telephons konnten die Veränderungen des Leitungsvermögens der Silbersalzlösung gemessen werden. Bei dieser Anordnung war jedoch darauf zu achten, dass das Element nie geschlossen wurde, wenn der Inductionsstrom durch dasselbe hindurchging, weil für den Fall, als *P* und *P'* nicht vollkommen symmetrisch zu den Electroden Ag und Hg liegen, dieselben auch nicht Punkte gleichen Potentials sind; dadurch würde ein Theilstrom des Elementes durch die Wheatstone'sche Brücke geführt, welcher metallisches Silber aus der Lösung ausscheiden könnte.

Ich bemerke übrigens, dass bei den definitiven Bestimmungen der electromotorischen Kraft Gefässe ohne Platinelectroden in Verwendung standen. Nachdem das Element hergestellt war, wurde der Kupferkessel mit Wasser oder mit einer Mischung von reinem Schnee und Wasser vollständig gefüllt und mit einem Holzdeckel, welcher Ausschnitte für das Thermometer, das Glasrohr mit dem Silberdrahte und für Vorrichtungen zum Entleeren und Füllen besass, verschlossen. Der Kupferkessel stand auf einem massiven, eisernen Dreifuss, die Wärmezufuhr erfolgte durch einen Bunsenbrenner. Das aus dem Kessel ragende Capillarrohr war an verschiedenen Stellen durch eiserne Klammern fixirt. Der ganze Apparat befand sich in einem Arbeitsraume des Erdgeschosses auf einem Isolirpfeiler, wodurch bei der günstigen Lage des Instituts Erschütterungen als ziemlich ausgeschlossen angesehen werden können. Erschütterungen der Quecksilberoberfläche ziehen nämlich nach v. Helmholtz[1]) Aenderungen der electromotorischen Kraft nach sich. Es musste daher auf die Anbringung einer Rührvorrichtung im Wasserkessel zur Herstellung derselben Temperatur in den verschiedenen Niveauflächen des Wassers verzichtet werden. Um keine zu lebhaften Strömungen der Wärme zu erhalten, wurde die Flüssigkeit stets sehr langsam erwärmt.

Die Beobachtungen wurden nach folgender Methode angestellt. In G (Fig. 6) lag ein Wiedemann'sches Galvanometer von Hartmann und Braun mit vier Rollenlagen von zusammen 8640 Windungen und einem Widerstande von 2950 Ohm. Die Rollen waren dicht an den Dämpfungskasten herangeschraubt, der Magnet stark astasirt, sodass das Instrument das Maximum der Empfindlichkeit besass. Die Beobachtungen geschahen mit Fernrohr und Scala, welche in einer Entfernung von 250 cm vom Spiegel des Instrumentes aufgestellt war. Das Galvanometer stand in Verbindung mit einem Widerstand R von 10000 Ohms, sodass also die Galvanometerleitung den Gesammtwiderstand von rund 13000 Ohms besass, ferner mit einer Umschaltevorrichtung

1) v. Helmholtz, Wissenschaftl. Abhandl. 2. p. 981.

und endlich mit zwei Glasnäpfchen 1 und 2, welche, mit Quecksilber gefüllt, auf Siegellackfüssen standen.

Das zu untersuchende Element war mit zwei ähnlichen Näpfchen 3 und 4 verbunden.

Als Normalelement diente ein Daniell: ein rundes, mit destillirtem Wasser, welches einige Tropfen Schwefelsäure enthielt, zur Hälfte gefülltes Glasgefäss nahm zwei kleine Thonzellen auf, von denen eine mit concentrirter Kupfersulfatlösung, die andere mit concentrirter Zinksulfatlösung gefüllt war. In die Thonzellen tauchten Platten von Kupfer und Zink, deren Oberflächen aus den entsprechend electrolytisch niedergeschlagenen Metallen gebildet waren. Die Zinkplatte hatte ich zudem durch Bestreichen mit einer Lösung von Quecksilbernitrat amalgamirt. Hatte das Element mehrere Stunden im Gebrauch gestanden, dann wurden die Thonzellen in destillirtem Wasser gereinigt und sämmtliche Flüssigkeiten durch neue ersetzt. Kittler[1]) gibt für die electromotorische Kraft des Daniells mit concentrirten Salzlösungen den Werth 1,059 Volts an. Derselbe ist den Berechnungen zu Grunde gelegt.

Das Normalelement war durch die Widerstände ϱ und ϱ' zweier Stöpseletalons, von denen der erste 10000 Einheiten in Unterabtheilungen bis zu einer Einheit, der letztere 1000 Einheiten in Unterabtheilungen bis 0,1 Einheiten enthielt, geschlossen. Vom zweiten Etalon führten zwei Drähte zu den Quecksilbernäpfchen 5 und 6. Die Summe $\varrho + \varrho'$ beider Etalons wurde stets gleich 10000 Einheiten gemacht, sodass die Potentialdifferenz zwischen den Näpfchen bei Vernachlässigung des inneren Widerstandes des Normalelementes $(\varrho'/10000).1{,}059$ Volts betrug.

Durch entsprechende Verbindung der sechs Näpfchen mit Kupferbügeln konnte entweder der Strom des zu untersuchenden Elementes durch das als Potentialgalvanometer eingerichtete Instrument geleitet (Verbindung der Näpfchen 1 mit 3, 2 mit 4), oder es konnten Bruchtheile des Daniells untersucht (1 mit 5, 2 mit 6), oder es konnte ein beliebiger Bruchtheil des Daniells zum Untersuchungselement algebraisch

1) Kittler, Wied. Ann. 17. p. 893. 1882.

addirt werden (1 mit 3, 2 mit 5, 4 mit 6). Selbstverständlich führt letzterer Fall bei entsprechender Schaltung der Ströme und passender Wahl von ϱ' zur Compensation des Elementes.

Um die Beobachtungen rasch zu bewerkstelligen, wurden die Ausschläge gemessen, welche in den erforderlichen Grenzen den electromotorischen Kräften vollkommen proportional waren. So ergaben sich für:

0,002	Daniell	0,005	0,010	0,015	0,020	D.
4,1	Scalentheile	10,3	20,5	30,7	41,2	Sc.

Da bei der starken Vergrösserung des Fernrohrs Zehntel von Scalentheilen genau zu schätzen waren, so konnten Aenderungen in der Grösse von $0{,}0_3 1$ D. der Beobachtung nicht entgehen. Die Compensationsmethode erfordert viel längere Zeit und gewährt nicht dieselbe Sicherheit, da durch die starke Astasirung der Galvanometernadel zuweilen Veränderungen der Ruhelage während der zur Compensation erforderlichen Zeit eintreten.

Die Ablesungen am Thermometer geschahen mit einem Fernrohr, welches in der Nähe des zu den Beobachtungen am Galvanometer dienlichen Fernrohrs stand, sodass beide Beobachtungen, die der Temperatur und die der Stromstärke von demselben Platze aus unmittelbar nacheinander ausgeführt werden konnten.

Die Berechnungsweise.

Nach v. Helmholtz gilt für ein reversibles galvanisches Element beim Durchgang der Electricitätsmenge ε und bei der constanten Temperatur T die Gleichung:

$$\varepsilon \cdot T \cdot \frac{\partial p}{\partial T} = \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p\right) \varepsilon,$$

worin $U = F(T, \varepsilon)$ die Gesammtenergie des Elementes, und p die an den Polen auftretende Potentialdifferenz bedeuten. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Joule'sche Wärme vernachlässigt werden könne. Der Ausdruck:

$$-\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} \cdot \varepsilon = Q$$

gibt die Wärmetönung des Elementes bei der constanten



Temperatur T an. Die erste Gleichung kann mithin auch geschrieben werden:

(1)
$$Q = \varepsilon \left[p - T \frac{\partial p}{\partial T} \right].$$

Bei der Temperatur T_0 des Polwechsels ist $p_0 = 0$, und man erhält:

(2)
$$Q = - \varepsilon T_0 \frac{\partial p}{\partial T}.$$

Da ε stets positiv ist, es wird nämlich in dem Sinne gezählt, in welchem die Potentialdifferenz p die Electricität zu bewegen strebt, da ferner T eine positive Grösse ist, und nur $\partial p / \partial T$ sein Zeichen wechselt, wenn man von Temperaturen unter T_0 zu solchen oberhalb T_0 übergeht, so erhält man im ersten Falle, in welchem $\partial p / \partial T$ negativ ist, einen positiven, im zweiten Falle jedoch einen negativen Ausdruck. Unter Q ist die Wärmemenge, gemessen in absoluten Einheiten in cm, g, sec, zu verstehen. Bezeichnet Q_{kc} die Wärmemenge, ausgedrückt in Kilogrammcalorien, dann ist:

$$Q = Q_{kc} . 427\,^{1)} . 10^8 . 0{,}981 \text{ g cm}^2 \text{ sec}^{-2}.$$

Die rechte Seite der Gleichungen (1) und (2) ist ebenfalls im absoluten Maasse anzugeben. Sollen die thermochemischen Angaben ohne Aenderung benutzt werden, so ist ε als jene Electricitätsmenge zu definiren, welche 2 g H electrolytisch ausscheidet. Nach F. und W. Kohlrausch[2]) zerlegt 1 Ampère = 10^{-1} cm$^{1/2}$ g$^{1/2}$ sec^{-1} in der Secunde $0{,}0_4 9327$ g H_2O, es sind also zur Zersetzung von 18 g H_2O oder was dasselbe, zur Ausscheidung von 2 g H in der Secunde 19300 cm$^{1/2}$ g$^{1/2}$ sec^{-1} erforderlich. Die gesuchte Electricitätsmenge ist mithin gegeben durch:

$$\varepsilon = 19300 \text{ cm}^{1/2} \text{ g}^{1/2}.$$

Wenn ferner p_v die Potentialdifferenz in Volts bedeutet, dann ist dieselbe in absoluten Einheiten ausgedrückt:

$$p = 10^8 p_v . \text{g}^{1/2} \text{cm}^{3/2} \text{sec}^{-2}.$$

Man erhält daher für die Temperatur T_1:

(1a)
$$Q_{kc} = 46{,}0 \left[p_{1v} - T_1 \frac{\partial p_v}{\partial T} \right], .$$

1) Nach Rowland's Messungen.

2) F. u. W. Kohlrausch, Wied. Ann. 27. p. 59. 1886.

beziehungsweise für T_0:

$$(2_a) \qquad Q_{kc} = -46{,}0\, T_0 \frac{\partial p_v}{\partial T}.$$

Konnte also das Element während einer Versuchsreihe auf die Temperatur des Polwechsels gebracht werden, so genügte zur Berechnung von Q die Beobachtung von T_0 und $\partial p / \partial T$. Im entgegengesetzten Falle musste ferner der einer bestimmten Temperatur T_1 entsprechende Werth p_1 berücksichtigt werden.

Die im Element auftretenden Wärmetönungen sind gegeben durch:

$$Q = (Hg_2 + O) + (Hg_2O + SO_3) - (Ag_2O + SO_3\,aq.) - (Ag_2 + O).$$

Für die Bildungswärme der Silberverbindungen benutzte ich die Thomsen'schen Werthe[1]):

$$Ag_2O + SO_3aq. = 14{,}49 \text{ Kilogrammcal.}$$
$$Ag_2 + O = 5{,}90 \quad \text{"}$$

Unbekannt ist die Bildungswärme $(Hg_2O + SO_3)$. Legt man die Theorie von v. Helmholtz zu Grunde und benutzt die Angaben von Lord Rayleigh[2]) über das Clarkelement, so kann jedoch die Summe $(Hg_2 + O) + (Hg_2O + SO_3)$ berechnet werden.

Die electromotorische Kraft des Clarkelementes ist nämlich gegeben durch die Gleichung:

$$p = 1{,}435 \{1 - 0{,}0_3 77\,(t - 15)\},$$

daraus ergibt sich:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = -0.001\,105.$$

Die gesammte Wärmetönung im Element beträgt mithin 80,64 Kilogrammcalorien. Da nun:

$$Q\,(\text{Clark}) = (Zn + O) + (ZnO + SO_3aq.)$$
$$- (Hg_2 + O) - (Hg_2O + SO_3),$$

so erhält man:

$$(Hg_2 + O) + (Hg_2O + SO_3) = 25{,}45 \text{ Kilogrammcalorien,}$$

wenn man für die beiden Wärmetönungen, welche sich auf

1) J. Thomsen, Thermochem. Untersuchungen. **3.** p. 381. 1883.

2) Lord Rayleigh, Phil. Trans. of the Roy. Soc. **2.** p. 799. 1886.

Zink beziehen, die von Thomsen[1]) gegebene Zahl 106,09 Kilogrammcalorien einsetzt.

Die im Silber-Quecksilberelement auftretende Wärmetönung ist sonach durch:

$$Q_{kc} = \pm 5{,}06$$

gegeben. Dieselbe ist positiv, wenn Silber den positiven Pol bildet, sie ist hingegen negativ, wenn Quecksilber den positiven Pol bildet.

Die Resultate.

Es war vor allem festzustellen, ob die electromotorische Kraft des Elementes bei constanter Temperatur nicht etwaigen Aenderungen mit der Zeit unterlag.

Bei einem Elemente, welches ich mit I bezeichnen will, dessen Ag_2SO_4-Lösung frisch bereitet und daher für die gewählte Beobachtungstemperatur von 13,8° C. als übersättigt zu betrachten war, ergaben sich nachstehende Werthe in vier aufeinander folgenden Tagen.

Element I.

14. Dec. 1888. Das Element war um 5^h nachm. zusammengestellt worden.

5^h	10^m	0,0295	Volt	Quecksilberpol	positiv.
5	15	0,0252	„	„	„
5	20	0,0217	„	„	„
5	25	0,0226	„	„	„
5	40	0,0238	„	„	„
5	50	0,0239	„	„	„
6	25	0,0239	„	„	„
6	45	0,0225	„	„	„
7	0	0,0218	„	„	„

15. Dec. 1888.	9^h	vorm.	0,0129	Hg-Pol +.
	12	mittag	0,0058	„
	3	nachm.	0,0024	Ag-Pol +.
	7	„	0,0083	„
16. Dec. 1888.	von 0,0137 bis 0,0147			Ag-Pol +.
17. Dec. 1888.	von 0,0164 bis 0,0170			„

Die Veränderung der electromotorischen Kraft mit der Zeit ist also eine sehr bedeutende; sie ist unmittelbar nach Aufstellung des Elementes am grössten. Am zweiten Tage fand Polwechsel statt. Die Untersuchung der Aenderung

1) J. Thomsen, l. c. p. 276.

des Widerstandes w zwischen den Electroden P und P' ergab für ein gleichfalls mit übersättigter Silberlösung hergestelltes Element bei einer Temperatur von 12° C.:

	w
Unmittelbar nach der Aufstellung	74,8 Ohm,
nach 3 Stunden	68,9 „
nach 24 Stunden	66,1 „
nach 2, 3 und 4 Tagen	70,0, 72,4, 75,0 Ohm.

Der Widerstand, zuerst im Abnehmen begriffen, erreicht nach einem Tage ein Minimum, um von da fortwährend zu wachsen. Die Erklärung dieser Erscheinung ist folgende. Bekanntlich ist Hg_2SO_4 ein sehr schwer lösliches Salz. Spuren davon werden aber jedenfalls in die Ag_2SO_4-Lösung übergehen, und dadurch den Widerstand w verringern. Der Lösungsprocess geht jedenfalls sehr langsam von statten. Mit der Auflösung von Hg_2SO_4 erfolgt gleichzeitig eine allmähliche Ausscheidung von festem Ag_2SO_4 aus der Flüssigkeit. Dadurch entsteht eine Vergrösserung des Widerstandes w. Die Differenz beider Processe findet ihren Ausdruck in den gefundenen Werthen.

Die Bestimmung des Differentialquotienten $\partial p / \partial T$ war bei der grossen zeitlichen Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft vollständig unsicher.

Element II.

Die Ag_2SO_4-Lösung einen Monat vor der Verwendung bereitet, wiederholt filtrirt und an einem dunklen Orte von der Temperatur 1—3° C. aufbewahrt.

18.	Dec.	1888.	Das Element um 11^h 20^m zusammengestellt.						
			vorm. 11^h 20^m	0,0179	Volt.	Hg.-Pol +	Temp.	11°	C.
			abds 7. —	0,0166	„	„	„	„	„
19.	„	„		0,0133	„	„	„	„	„
20.	„	„		0,0115	„	„	„	„	„
21.	„	„		0,0067	„	„	„	„	„
22.	„	„		0,0024	„	„	„	„	„
24.	„	„		$0{,}0_4 5$	„	Ag-Pol +	„	„	„
25.	„	„		$0{,}0_4 5$	„	„	„	„	„
26.	„	„		$0{,}0_3 5$	„	Hg-Pol +	„	„	„
28.	„	„		$0{,}0_5 1$	„	Ag-Pol +	„	„	„
29.	„	„		0	„	—	„	„	„

Die zeitliche Veränderung geht in demselben Sinne vor, wie im Element I. Bezieht man die Aenderungen auf die

Temperatur des Polwechsels T_0, so kann man sagen, dass T_0 erst in einem Wandern von kleineren zu grösseren Werthen begriffen ist, um nach einigen Tagen einen ziemlich constanten Werth anzunehmen.

Der Widerstand w zwischen P und P' ergab sich für ein Element von gleicher Concentration anfänglich zu 76 Ohm, sank nach einem Tage auf 70 Ohm, um von da durch zehn Tage continuirlich bis 77 Ohm zu steigen. Beachtenswerth erscheint, dass die Zunahme des Widerstandes in dem viel grösseren Zeitraum beträchtlich geringer ist, als bei dem Element I, dessen Concentration eine stärkere war. Durch die allmähliche Auflösung des Hg_2SO_4 verändert sich das Element, welches ursprünglich durch die Formel:

$$Hg \mid Hg_2SO_4 + Ag_2SO_4 \mid Ag$$

charakterisirt war; es wird nämlich übergehen in die Form:

$$Hg \mid Hg_2SO_4 + \frac{Ag_2SO_4}{Hg_2SO_4} \mid Ag.$$

Diese Veränderung dürfte der Grund für das Wandern von T_0 sein.

Aus den für das Element II mitgetheilten Daten ist ersichtlich, dass dasselbe zur Untersuchung der Abhängigkeit seiner Potentialdifferenz von der Temperatur geeignet war, da die zeitlichen Aenderungen im Laufe weniger Stunden geringfügig waren. Doch musste bei jeder Versuchsreihe zum Schlusse auf die Anfangstemperatur T_1 zurückgegangen werden. Nur wenn der entsprechende Werth p_1 ungeändert blieb, waren die Beobachtungen zu weiteren Schlüssen geeignet. Das Element konnte mit Hülfe der angegebenen Beobachtungsmethode in jeder beliebigen Phase auf Polarisation untersucht werden. Dabei ergab sich stets ein negatives Resultat, obwohl Potentialdifferenzen bis zu 0,1 Daniell der electromotorischen Kraft des Elementes bald in einem, bald in dem anderen Sinne superponirt wurden. Die Untersuchung über die Abhängigkeit von der Temperatur führte zu folgenden Ergebnissen:

18. Dec. 1888. abds. 7h.	$T_1 = 273 + 11$	$p_1 = 0{,}0166$ Hg-Pol +
	$T_2 = 273 + 47{,}4$	$p_2 = 0{,}0347$ „

Die Potentialdifferenz p_2 enthält auch die thermoelectromotorische Kraft zwischen Ag und Hg, da durch die Leiter im Inneren des Elementes die beiden Metalle bei einer Temperatur von 47,4° miteinander verbunden sind, während sie in der Galvanometerleitung bei der Temperatur des Zimmers (15°) im Contacte stehen. Ich habe deshalb Versuche über das thermoelectromotorische Verhalten von Ag und Hg nach der Compensationsmethode angestellt. Das Gefäss, welches die kalte Contactstelle zwischen den Metallen enthielt — zur Vermeidung einer Amalgamirung stellte ein kurzer Platindraht die Verbindung her —, hatte die Temperatur des schmelzenden Eises, jenes hingegen, welches die zu erwärmende Contactstelle aufnahm, wurde im Wasserbade von 10 bis auf 60° gebracht. Innerhalb dieses Intervalles veränderte sich die thermoelectromotorische Kraft ziemlich linear mit der Temperatur und betrug im Mittel in guter Uebereinstimmung mit den Versuchen von E. Becquerel[1]):

$$5{,}69 \ \frac{\text{Mikrovolt}}{1^{\circ}\,\text{C.}};$$

dabei verhielt sich Ag thermolectrisch positiv gegen Hg.

Corrigirt man die Potentialdifferenz um diese Grösse, so ergibt sich:

$$p_2 = 0{,}0345$$

und unter der Voraussetzung, dass p eine lineare Function von T sei:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = 0{,}0_3 492,$$

und zwar positiv, da p mit wachsendem T zunimmt. Ein Polwechsel liegt nicht innerhalb der beobachteten Grenzen; es wurde daher die Wärmetönung nach Gleichung (1_a) berechnet und ergab sich zu:

$$-5{,}663 \text{ Kilogrammcalorien.}$$

Die Uebereinstimmung mit den aus den einzelnen Wärmetönungen berechneten Werthe $-5{,}06$ Kilogrammcalorien kann als eine befriedigende bezeichnet werden.

20. Dec. $T_1 = 273 + 12{,}5$ $p_1 = 0{,}0121$ Hg-Pol +
$T_2 = 273 + 55$ $p_2 = 0{,}0314$[2]) „

daraus:

1) E. Becquerel, vgl. Wiedemann, Electricität. § 316.

2) Ich habe es unterlassen, fernerhin die Werthe von p bezüglich

$\frac{\partial p}{\partial T} = 0{,}0_3454$ $\quad Q = -5{,}406$ Kilogrammcal.

21. Dec. $T_1 = 273 + 15{,}4$ $\quad p_1 = 0{,}00778$ Hg-Pol +
$T_2 = 273 + 58{,}8$ $\quad p_2 = 0{,}02485$ „
$\frac{\partial p}{\partial T} = 0{,}0_3393$ $\quad Q = -4{,}861$ Kilogrammcal.

Die Potentialdifferenzen wurden in Temperaturintervallen von 5° C. gemessen. Es ergaben sich für die Temperaturen t die nachstehenden Werthe von p.

t	15,4	20,4	25,4	30,4	35,4	40,4	45,4	50,4	55,4	58,8
$10^5 p$	778	958	1158	1358	1548	1768	1953	2158	2358	2485
$10^6 \partial p/\partial T$	36	40	40	33	44	37	41	40	42	

Ich glaube aus der Tabelle schliessen zu können, dass p in der That als lineare Function von p anzusehen ist.

24. Dec. $T_0 = 273 + 11{,}4$ $\quad p_0 = 0$
$T_1 = 273 + 55$ $\quad p_1 = 0{,}01575$ Hg-Pol +
$\frac{\partial p}{\partial T} = 0{,}0_3361$ $\quad Q = -4{,}723$ Kilogrammcal.

Auch hier wurde p von 5 zu 5° gemessen, und es ergab sich:

t	11,4	16,4	21,4	26,4	31,4	36,4	41,4	46,4	51,4	55
$10^5 p$	0	180	350	540	720	915	1085	1275	1450	1575
$10^6 \partial p/\partial T$	36	34	38	36	39	34	38	35	35	

26. Dec. Es wurden Beobachtungen unter der Temperatur des Polwechsels angestellt:

$T' = 273 + 1{,}2$ $\quad p' = 0{,}00270$ Ag-Pol +
$T_0 = 273 + 9$ $\quad p_0 = 0$
$\frac{\partial p}{\partial T} = -0{,}0_3346$ $\quad Q = +4{,}489$ Kilogrammcal.

Auch hier zeigte sich p als eine lineare Function von T.

28. Dec. $T' = 273 + 11$ $\quad p' = 0{,}0_310$ Ag +
$T_1 = 273 + 57$ $\quad p_1 = 0{,}01415$ Hg +
$\frac{\partial p}{\partial T} = 0{,}0_3310$ $\quad Q = -4{,}000$ Kilogrammcal.

29. Dec. $T_0 = 273 + 11$ $\quad p_0 = 0$
$T_1 = 273 + 56{,}9$ $\quad p_1 = 0{,}01235$ Hg +
$\frac{\partial p}{\partial T} = 0{,}0_3269$ $\quad Q = -3{,}492$ Kilogrammcal.

---

der thermoelectromotorischen Kraft zu corrigiren, da es sich, wie die Folge zeigen wird, weniger um die Bestimmung von absoluten Grössen, als um relative Aenderungen handelt.

Aus dem Vergleiche der an den verschiedenen Tagen gefundenen Daten untereinander geht hervor, dass $\partial p / \partial T$ und damit auch Q in fortwährender Abnahme begriffen sind. Die Erklärung dafür wird wieder in der Auflösung des Hg_2SO_4 zu suchen sein. Bevor ich darauf eingehe, will ich das Resultat der chemischen Untersuchung, welche ich Hrn. Dr. Georg Neumann verdanke, mittheilen. Wiederholt vorgenommene qualitative Analysen der in Verwendung gestandenen Elemente, darunter auch des Elementes II ergaben: An der Ag-Electrode metallisches Quecksilber, welches mit einer sehr empfindlichen Reaction auf Jodquecksilber nachgewiesen wurde. 2. Im metallischen Hg keinerlei Spuren von Ag und 3. sowohl in der Flüssigkeit als in der Paste Quecksilber- und Silbersalz. Um zu constatiren, ob die Ausscheidung von Hg an der Ag-Electrode nicht etwa secundär chemischer Natur sei, wurde ein Ag-Stab in ein Reagenzglas gebracht, in welchem sich Paste von Hg_2SO_4 in Ag_2SO_4-Lösung befand. Das Reagenzglas stand wohlverschlossen mehrere Wochen hindurch an einem dunklen Orte. Bei der nach dieser Zeit vorgenommenen Untersuchung konnte kein Hg am Stabe nachgewiesen werden. Es musste daher die Abscheidung auf electrolytischem Wege vor sich gegangen sein. Dies war nur dann möglich, wenn Silber den positiven Pol bildete. Da nun aber gewöhnlich Quecksilber den positiven Pol bildete, so hätte man umsomehr metallisches Silber in Hg vermuthen können, da ja Hg_2SO_4 mit der Silbersalzlösung angerührt worden war. Das entgegengesetzte Ergebniss wird dahin zu deuten sein, dass die Paste das Vordringen der Ag_2SO_4-Lösung bis zur Quecksilberoberfläche mechanisch verhindert. Es würde somit nur jene Menge Ag ausgeschieden werden, welche sich in der unmittelbar auf der Hg-Oberfläche lagernden Schicht befindet; dass sich jene bei der schwierigen Löslichkeit des Ag-Salzes und bei der vielleicht ausserordentlich geringen Dicke der Schicht der chemischen Beobachtung entzieht, ist einleuchtend. Damit ist aber auch die Erklärung dafür gegeben, dass ein directer Angriff des Hg auf Ag_2SO_4 nicht stattgefunden hat.

Um nun wieder auf die Abnahme von Q zurückzukom-

men, so muss dem Umstande Rechnung getragen werden, dass die Umgebung des Silberdrahtes statt aus Ag_2SO_4 allein, wie dies zu Anfang der Fall war, bald aus einem Gemische beider Salze Ag_2SO_4 und Hg_2SO_4 bestehen wird, wobei zu bemerken ist, dass die Menge des ersten Salzes in geringer Abnahme, die Menge des letzteren jedoch in einer Zunahme begriffen sein wird. Ist daher der Silberpol positiv, so wird an demselben wahrscheinlich ein Aequivalent beider in Lösung befindlicher Metalle ausgeschieden werden, d. h. das Silber wird sich amalgamiren; ist hingegen Silber negativer Pol, dann wird ein Aequivalent des Amalgams in Lösung treten. Am Hg-Pole hingegen tritt keine Aenderung ein. Bezeichnet man die nun im Element auftretende Wärmetönung mit Q', so erhält man für dieselbe die Gleichung:

$$Q' = (Hg_2 + O) + (Hg_2O + SO_3) - [x\{(Ag_2 + O) + (Ag_2O + SO_3aq.)\} + (1 - x)\{Hg_2 + O) + (Hg_2O + SO_3)\}.$$

und daraus:

$$Q' = xQ,$$

worin Q den berechneten Werth von 5,06 Kilogrammcalorien besitzt, und x eine Variable < 1 ist. Dabei ist die — nicht bekannte — Lösungswärme (Hg_2SO_4 + aq.) und eine etwa auftretende Amalgamationswärme (HgAg) am Silberpol unberücksichtigt geblieben.

Element III.

Dieselbe Ag_2SO_4-Lösung wie in II. Der Ag-Draht taucht mit seinem spiralförmigen Ende in die Paste des Hg_2SO_4. (Typus des Clarkelementes.)

Die zeitlichen Veränderungen von p sind die nachstehenden:

25. Januar 1889. Das Element um 9^h vorm. aufgestellt.

	9^h 10^m		0,00048	Ag-Pol +	Temp.	12°	C.
	11 —		0,00018	„	„	„	„
	4 —	nachm.	0,00155	Hg-Pol +	„	„	„
31.	Januar	vorm.	0,00336	„	„	„	„
	„	nachm.	0,00306	„	„	„	„
3.	Februar		0,00312	Ag-Pol +	„	„	„
4.	„	vorm.	0,00378	„	„	„	„
		nachm.	0,00452	„	„	„	„
5.	„		0,00595	„	„	„	„
6.	„		0,00703	„	„	„	„

Ich will sogleich die Resultate anschliessen, welche die Untersuchungen der Veränderlichkeit von p mit der Temperatur ergaben:

25. Januar 1889. 11^h vorm.:

$T_0 = 273 + 14$ $\quad$ $p_0 = 0$
$T_1 = 273 + 40$ $\quad$ $p_1 = 0{,}00208$ Hg-Pol +

p war wieder lineare Function von T:

$\frac{\partial p}{\partial T} = 0{,}0_4 80$ $\quad$ $Q = -1{,}057$ Kilogrammcal.

An demselben Tage 4^h nachm.:

$T_1 = 273 + 0^0$ $\quad$ $p_1 = 0{,}0_3 83$ Hg-Pol +
$T_2 = 273 + 32{,}8^0$ $\quad$ $p_2 = 0{,}00280$ „

$\frac{\partial p}{\partial T} = 0{,}0_4 60$ $\quad$ $Q = -0{,}716$ Kilogrammcal.

31. Jan. vorm.: $T_1 = 273 + 10^0$ $\quad$ $p_1 = 0{,}00325$ Hg-Pol +
$T_2 = 273 + 41$ $\quad$ $p_2 = 0{,}00524$ „

$\frac{\partial p}{\partial T} = 0{,}0_4 64$ $\quad$ $Q = -0{,}684$ Kilogrammcal.

— nachm: $T_1 = 273 + 10$ $\quad$ $p_1 = 0{,}00289$ Hg-Pol +
$T_2 = 273 + 44$ $\quad$ $p_2 = 0{,}00572$ „

$\frac{\partial p}{\partial T} = 0{,}0_4 83$ $\quad$ $Q = -0{,}947$ Kilogrammcal.

3. Febr.: $T_0 = 273 + 21$ $\quad$ $p_0 = 0$
$T_1 = 273 + 43$ $\quad$ $p_1 = 0{,}00393$ Hg-Pol +

$\frac{\partial p}{\partial T} = 0{,}0_3 179$ $\quad$ $Q = -2{,}422$ Kilogrammcal.

Es trat hier zum ersten mal die merkwürdige Erscheinung auf, dass $\partial p / \partial T$ unter der Temperatur des Polwechsels einen grösseren Werth besass, als oberhalb jener. Genauer verfolgt wurde diese Erscheinung am

4. Febr. vorm.: $T' = 273 + 9$ $\quad$ $p' = 0{,}00518$ Ag-Pol +
$T_0 = 273 + 22{,}5$ $\quad$ $p_0 = 0$
$T_1 = 273 + 43$ $\quad$ $p_1 = 0{,}00407$ Hg-Pol +

Man erhält zwei verschiedene Werthe für $\partial p / \partial T$. Bezeichnet man jenen unter T_0 mit $(\partial p / \partial T)_u$, jenen über T_0 mit $(\partial p / \partial T)_d$, so ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u = -0{,}0_3 383, \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_d = 0{,}0_3 198,$$

und daraus Q mit den analogen Bezeichnungen:

$$Q_u = +5{,}209, \qquad Q_d = -2{,}703 \text{ Kilogrammcal.}$$

Dabei sind die Veränderungen von p in jedem der beiden Aeste über und unter T_0 vollkommen linear, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

t	p_{Ag+}	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u$
9°	0,00520	$0{,}0_3 40$
11	440	40
13	380	30
15	310	35
17	233	38
19	153	40
21	65	44

t	p_{Hg+}	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_d$
23°	0,00017	$0{,}0_3 21$
25	60	20
27	100	18
29	136	17
31	170	20
33	210	20
35	250	22
37	295	19
39	334	18
41	370	18
43	407	

— an demselben Tage nachm.:

$T = 273 + 1°$ $\quad p' = 0{,}00809$ Ag-Pol +

$T_0 = 273 + 25$ $\quad p_0 = 0$

$T_1 = 273 + 35$ $\quad p_1 = 0{,}00204$ Hg-Pol +

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u = -0{,}0_3 337$ $\quad \left(\frac{d p}{\partial T}\right)_d = 0{,}0_3 204$

$Q_u = +4{,}621$ $\quad Q_d = -2{,}797$ Kilogrammcal.

5. Febr. 1889:

$T = 273 + 2°$ $\quad p' = 0{,}00832$ Ag-Pol +

$T_0 = 273 + 28$ $\quad p_0 = 0$

$T_1 = 273 + 41$ $\quad p_1 = 0{,}00335$ Hg-Pol +

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u = -0{,}0_3 320$ $\quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_d = 0{,}0_3 257$

$Q_u = +4{,}431$ $\quad Q_d = -3{,}559$ Kilogrammcal.

Die Beobachtungen ergeben, dass sich sowohl die Veränderungen der electromotorischen Kraft mit der Zeit als mit der Temperatur viel verwickelter gestalten, wenn der Ag-Draht von der Paste des Hg_2SO_4 umgeben ist.

Was zunächst die zeitlichen Veränderungen anbelangt, so unterscheidet sich Element III von den Elementen I und II dadurch, dass Ag zuerst den positiven Pol bildet. Das Element III befindet sich eben schon durch die Art der Zusammenstellung in dem Stadium:

$$\mathrm{Hg} \;\; \mathrm{Hg_2SO_4} + \frac{\mathrm{Ag_2SO_4}}{\mathrm{Hg_2SO_4}} \;\; \mathrm{Ag},$$

welches bei I und II erst nach längerer Zeit durch die Auflösung des Hg_2SO_4 erreicht worden war. Da nun Ag posi-

tiver Pol ist, so scheidet sich das in der unmittelbarsten Umgebung des Drahtes befindliche Ag aus der Lösung aus. Ein weiteres Vordringen der Ag_2SO_4-Lösung zum Drahte verhindert die Paste. Gleichzeitig mit Ag wird aber auch Hg electrolytisch am Drahte abgeschieden. Das Element lässt sich durch die Formel:

$$Hg \mid Hg_2SO_4 \; HgAg$$

charakterisiren. Nun ist Hg positiver Pol geworden, das Resultat des nächsten Vorgangs somit:

$$Hg \; Hg_2SO_4 + \frac{Ag_2SO_4}{Hg_2SO_4} \; HgAg.$$

Dabei verhält sich das Element electromotorisch wie sofort nach der Zusammenstellung. Wegen der Undurchdringlichkeit der Paste wird aber nunmehr sämmtliches, im vorangegangenen Stadium gebildetes Silbersalz den Draht unmittelbar umgeben.

Unter diesen Annahmen ist es nicht schwierig auch die Veränderlichkeit von Q zu erklären. Sogleich nach der Zusammenstellung des Elementes erhält man für die Wärmetönung: $Q' = x \,.\, Q.$

Dabei ist aber x kleiner, als es jemals in II gewesen, weil die Oberfläche des Drahtes einen grösseren Antheil an Hg erhalten hat, als dort. Nimmt man an, dass der Ag-Draht vollständig von Hg umgeben ist, so wird der ganze Vorgang nur in einer Convection dieses Metalles von der Kathode zur Anode bestehen, und Q', welches der Energie dieses Transports nicht Rechnung trägt, muss gleich Null werden. Allmählich wird aber der Vorrath von Hg an der Kathode sparsamer, und es treten zuerst geringere, dann grössere Antheile von Ag in die Lösung. Dies verursacht ein Steigen der Werthe von x und Q'. Das Maximum $Q' = Q$ wird erreicht werden können, wenn der ursprüngliche Typus des Elementes II hergestellt ist. Die Beobachtung vom 4. Februar vormittags, und zwar jene „unter der Temperatur des Polwechsels", zeigt, dass dieser Zustand thatsächlich eingetreten war.

Es erübrigt noch, die Ursache der Differenzen zwischen den Werthen $\partial p / \partial T$ unter und über T_0 anzugeben. Unter T_0 werden Ag und Hg aus ihren Salzen an der HgAg-Elec-

trode ausgeschieden, über T_0 tritt ein Aequivalent des Amalgames HgAg von der Electrode in Lösung. Es ist klar, dass die beiden Metalle in ihren Salzlösungen durchschnittlich in einem anderen Mengenverhältnisse vertreten sein werden, als in der Form des Amalgams an der Electrode. Man erhält somit im ersten Falle:

$$Q_u = x_u \cdot Q,$$

im zweiten Falle: $$Q_d = x_d \cdot Q,$$

wobei x_u und x_d voneinander im allgemeinen verschieden sind und mannichfachen Aenderungen unterliegen können.

Schluss.

Aus der Darstellung geht hervor, dass die von v. Helmholtz entwickelte Theorie über die Vorgänge im galvanischen Element: $$Hg \mid Hg_2SO_4 + Ag_2SO_4 \mid Ag$$ Aufschluss gibt. Die Resultate zeigen, dass die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung eine vollständige ist, wenn es sich um Vorgänge reversibler Natur handelt. Doch erscheint es nicht ausgeschlossen, dass die Helmholtz'sche Gleichung auch in den zuletzt behandelten Fällen, in welchen Vorgänge nicht vollkommen reversibler Natur stattfanden, zu richtigen Ergebnissen führen könne.

Phys. Inst. d. Univ. Graz.

III. *Ueber den Durchgang der Electricität durch Gase.*
I. Funkenentladungen des Inductoriums in normaler Luft; von Adolf Heydweiller.

(Hierzu Taf. VI Fig. 5—7.)

1. Einleitung.

Die Grundlage nachstehender Arbeit wurde bereits vor zwei Jahren veröffentlicht.[1] Damals unternahm es Verfasser

1) Heydweiller, Galvanometrische Messungen am Ruhmkorff'schen Inductionsapparat. Habilitationsschrift. Würzburg 1887. Beibl. 12. p. 284. 1888.

auf Anregung des Hrn. Prof. F. Kohlrausch, die den secundären Stromkreis eines grossen Rühmkorff'schen Inductionsapparates durchlaufenden inducirten Electricitätsmengen zu messen und ihre Abhängigkeit von verschiedenen Umständen zu untersuchen. Dabei ergaben sich namentlich auch ziemlich einfache Beziehungen für die durch Funkenstrecken entladenen Electricitätsmengen zu den wirkenden electromotorischen Kräften. Diese Versuche erlitten dadurch eine längere Unterbrechung, dass der benutzte Rühmkorff'sche Apparat für sehr hohe Spannungen nicht mehr genügend isolirte und daher zur Ausbesserung nach Paris gesandt wurde. Auf die Ergebnisse der früheren Versuche hatte dieser Mangel, wie die spätere Controle ergab, keinen Einfluss. Da systematische Messungen der in Funken übergehenden Electricitätsmengen noch kaum vorliegen, so wurden nach der Rücksendung des Apparats die Versuche von neuem aufgenommen und in mehrfacher Richtung erweitert und ergänzt.

2. Die Apparate.

Die bei den nachstehenden Messungen benutzten Apparate, zum Theil andere, als die früher angewandten, sollen zunächst im Zusammenhang kurz beschrieben werden. Der grosse Inductionsapparat von Rühmkorff hat folgende Dimensionen: Die primäre Spule besteht aus 280 Windungen eines 0,24 cm dicken Drahtes in zwei Lagen von 42,5 cm Länge und etwa 5,5 cm mittlerem Durchmesser; ihr Widerstand ist 0,3 Ohm; in dieselbe ist ein Eisenkern von 54 cm Länge und 4,5 cm Durchmesser eingeschoben.

Die secundäre Spule besteht aus etwa 100 000 Windungen eines ungefähr 500 000 cm langen und 0,016 cm dicken Drahtes von etwa 45000 Ohms Widerstand und hat eine Länge von ca. 40 cm, einen mittleren Durchmesser von ca. 15 cm; die letzteren beiden Zahlen sind wegen der starken isolirenden Schichten, die den Draht bedecken, nur ganz ungefähr geschätzt. Die Enden der primären Spule waren bei den nachfolgenden Versuchen mit den Belegungen des am Apparat befindlichen Condensators dauernd verbunden.

Die Unterbrechung des primären Stromes — es wurden

stets nur einmalige Oeffnungsinductionsstösse gemessen — geschah mittelst des zum Apparat gehörigen Foucault'schen Unterbrechers, dessen Electromagnet durch zwei constant gehaltene Daniell'sche Elemente erregt wurde. Die Unterbrechung geschah zwischen dem gut amalgamirten Platinstift und vor jeder Reihe erneutem, nur etwas Platinamalgam enthaltendem Quecksilber unter Alkohol. Es wurde dafür gesorgt, dass sowohl die Entfernung des Ankers vom Electromagnet vor der Unterbrechung, wie die des Platinstiftes vom Quecksilber nach derselben stets die gleiche war. Auf diese Weise wurde die Constanz der Unterbrechung erreicht, auf welche es bei diesen Versuchen vor allem ankam, da die Art der Unterbrechung von bedeutendem Einfluss auf die Stärke und den Verlauf der inducirten Ströme ist, auf welchen Umstand schon vielfach, namentlich von Hrn. Hankel[1]) und Hrn. H. v. Helmholtz[2]) aufmerksam gemacht worden ist.

Die primäre Stromstärke wurde mittelst der von Hrn. F. Kohlrausch[3]) beschriebenen Tangentenbussole mit Spiegelablesung gemessen. Der Reductionsfactor derselben war durch Ausmessen genau bestimmt; um ein möglichst weites Intervall der zu messenden Stromstärken zur Verfügung zu haben, wurde eine 200 cm lange Scala in 310 cm Abstand vom Spiegel benutzt, und wurden der Bussole je nach Bedarf Abzweigungen vorgelegt, bestehend aus gleichlangen, dicken Kupferdrähten, von denen zwei zur Bussole führten. Der Werth der Verzweigungsverhältnisse wurde durch directe gleichzeitige Messung des abgeleiteten und des unverzweigten Stromes, des letzteren mit einer (früher benutzten) Rühmkorff'schen Tangentenbussole, deren Reductionsfactor gleichfalls genau bekannt war, bestimmt. Für die Horizontalintensität des Erdmagnetismus ist ein mittlerer Werth angenommen worden, da eine Genauigkeit der absoluten Bestimmungen von mehr als 1 Proc. nicht erstrebt wurde.

1) Hankel, Wied. Ann. 7. p. 631. 1879.

2) H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. 83. p. 538. 1851; Ges. Abh. 1. p. 460.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 15. p. 550. 1882.

Zur Messung der inducirten Electricitätsmengen im secundären Stromkreise diente eine abgeänderte „Wiedemann'sche Bussole". In derselben war der Magnetring durch ein stark astatisches System von 12—14 Sec. Schwingungsdauer (dieselbe änderte sich mit der Zeit) ersetzt; ferner der Kupferdämpfer durch ein Holzgehäuse mit cylindrischen Stempeln zur Herstellung einer regulirbaren Luftdämpfung, zu welchem Zwecke noch der untere Magnetring mit einer Glimmerplatte bedeckt war.

Die Rollen wurden neu hergestellt aus je etwa 360 Windungen eines 0,08 cm dicken Kupferdrahtes auf paraffinirten Holzrahmen; die Guttaperchaisolirung des Drahtes war nur 0,04 cm dick, doch wurden die einzelnen Lagen voneinander noch besonders durch paraffinirtes Papier getrennt. Die Isolirung war so vollkommen befriedigend, und die Empfindlichkeit so gross, dass man die Rollen in hinreichender Entfernung vom Magnetsystem halten konnte, um keine störenden Einflüsse statischer Ladungen zu erhalten. Starke Schwingungen des Magnetsystems konnten durch Ströme in einem zweiten aufgesetzten Rollenpaar beruhigt werden, da die Luftdämpfung nur schwach war (Dämpfungsverhältniss 1,3 bis 1,4).

Der Reductionsfactor des Galvanometers wurde durch Vergleich mit einem gut geaichten Torsionsgalvanometer bestimmt, wobei durch das erstere nur $^1/_{1000}$ des Hauptstromes in letzterem geschickt wurde. Die Verzweigung war mittelst eines sorgfältig kalibrirten Rheostaten von Hartmann und Braun hergestellt. Die Empfindlichkeit des Galvanometers war verschieden regulirt; meist so, dass die Electricitätsmenge 10^{-6} Coulomb einen Ausschlag von 1 bis 2 Scalentheilen bei 3400 Scalentheilen Abstand zwischen Spiegel und Scala gaben.

Inductorium, Galvanometer und Tangentenbussole konnten so aufgestellt werden, dass sie sich gegenseitig nicht merklich beeinflussten.

Das Funkenmikrometer besitzt eine feine Schraube von 0,05 cm Ganghöhe, eine Millimetertheilung mit Nonius und wurde mit einer Kreistheilung am Schraubenkopf versehen, die Tausendstelmillimeter zu schätzen gestattet. Als Elec-

troden wurden meist die zugehörigen Messingkugeln von 0,93 cm Durchmesser mit 0,2 cm dicken Zuleitungsdrähten benutzt; ausserdem Blei- und Stahlkugeln von derselben Grösse, sowie grössere Messingkugeln von 3,0 cm Durchmesser und zugespitzte Messingdrähte von 0,22 cm Dicke.

3. Das Maass der electromotorischen Kraft.

Da es sich bei den Inductionsströmen um schnell wechselnde electromotorische Kräfte und Stromstärken handelt, so können nur die Integralwerthe derselben gemessen werden. Der Integralwerth der secundären Stromstärke ist durch die gemessene Electricitätsmenge $q = \int i\,dt$ gegeben, wo i die Stromstärke in einem bestimmten Querschnitt als Function der Zeit t bedeutet. Das Ohm'sche Gesetz darf man aber bei diesen schnell verlaufenden Electricitätsbewegungen nicht ohne weiteres als gültig annehmen. Hingegen darf man voraussetzen, dass der Integralwerth der electromotorischen Kraft eines Oeffnungsstromes nur von der primären Stromstärke und von dem im Eisenkern verschwindenden Magnetismus, mit einem Wort also von dem verschwindenden Magnetfelde abhängt und für gleiche primäre Stromstärke mithin immer derselbe ist. Ferner ist bekanntlich — wie in der früheren Arbeit noch besonders geprüft wurde — bei leitendem secundären Schliessungskreise die durch Oeffnen eines bestimmten primären Stromes inducirte Electricitätsmenge q dem Gesammtwiderstande des secundären Kreises w umgekehrt proportional, wie es bei strenger Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes auch der Fall wäre; auch findet die Verzweigung zwischen Leitungswiderständen den Ohm-Kirchhoff'schen Gesetzen entsprechend statt. Man kann daher das constante Product $qw = w\int i\,dt$ als Maass für das Zeitintegral der electromotorischen Kraft, welche durch Oeffnen des bestimmten primären Stromes inducirt wird, annehmen. Ist die secundäre Spule kurz in sich geschlossen, so reducirt sich w auf den Widerstand w_0 derselben; die entsprechende Electricitätsmenge sei q_0.

Das Product $q_0 w_0$ wurde nun durch eine Reihe von Messungen als Function der primären Stromstärke J bestimmt. Die folgende Tabelle 1 gibt die Zusammenstellung der Re-

sultate, wobei J in Ampères, $q_0 w_0$ in Sec. × Volts angegeben sind.

Tabelle 1.

Datum	J Ampères	$q_0 w_0$ Sec. × Volts	$\frac{q_0 w_0}{J}$
9. Februar 1889	0,520	2,85	5,48
"	0,555	3,06	5,53
"	0,949	5,59	5,89
"	0,998	5,86	5,87
"	1,521	9,47	6,22
"	1,977	12,71	6,43
"	2,920	19,49	6,67
5. Februar 1889	3,000	19,95	6,67
"	3,943	26,75	6,79
"	5,171	35,80	6,93
"	6,014	41,87	6,97
"	7,240	50,67	7,00
"	8,048	56,38	7,01
"	8,534	59,75	6,99

Wegen der Anwesenheit des Eisenkerns ist $q_0 w_0$ nicht proportional J, sondern die Curve $q_0 w_0 / J$ als Function von J nimmt einen ähnlichen Verlauf, wie die Magnetisirungsfunction.

Im Folgenden ist die Abhängigkeit der den secundären Stromkreis bei Einschaltung verschiedener Funkenstrecken durchlaufenden Electricitätsmengen von dem Integralwerth der electromotorischen Kraft $q_0 w_0$, wie er nach vorstehender Tabelle durch die primäre Stromstärke bestimmt ist, untersucht worden.

4. Allgemeines über die Messungen.

Die vorerwähnte Aufgabe brachte es mit sich, dass für jede Funkenstrecke eine längere, Stunden in Anspruch nehmende Beobachtungsreihe angestellt werden musste. Da es nicht möglich war, während derselben alle in Betracht kommenden Umstände ganz constant zu halten, so war es nöthig, den Einfluss von Aenderungen möglichst auszumerzen, was in der Weise geschah, dass eine Reihe von Beobachtungen mit immer grösseren primären Stromstärken angestellt, und dann von der grössten an dieselbe in umgekehrter Folge wiederholt wurde, und zwar wurden bei jeder Stromstärke jedesmal vier bis acht Einzelbeobachtungen gemacht und die

Mittelwerthe entsprechender Gruppen der beiden Hälften der Reihe zum Hauptmittel vereinigt, das in den unten folgenden Tabellen mitgetheilt ist.

Zu Beginn jeder Versuchsreihe wurden die Electroden des Funkenmikrometers frisch geputzt und polirt, der Unterbrecher des primären Stromes mit filtrirtem Quecksilber beschickt und sein Platinstift mit Hülfe von Platinamalgam neu amalgamirt.

Vor und nach jeder Reihe wurden der Nullpunkt des Funkenmikrometers, ferner Schwingungsdauer, Dämpfung und Reductionsfactor des Galvanometers (letzterer wie oben angegeben) bestimmt. Die Aenderungen dieser Grössen im Verlauf einer Reihe waren gering, sodass der Mittelwerth mit keinem merklichen Fehler behaftet ist. Die Fernrohre für Tangentenbussole und Galvanometer standen dicht neben einander; die Unterbrechung des von 1 bis 4 grossen Bunsenelementen mit frischen Säuren gelieferten primären Stromes konnte von den Fernrohren aus geschehen. Es wurde also zuerst der Ausschlag der Tangentenbussole nach Schluss des Stromes beobachtet, derselbe unmittelbar darauf geöffnet und der Impulsivausschlag der Galvanometernadel abgelesen. Die nöthigen Reductionen der Ausschläge auf Tangenten und Bögen wurden angebracht, die primäre Stromstärke mittelst des bekannten Reductionsfactors der Tangentenbussole berechnet, und hierzu der Werth von $q_0 w_0$ mit Hülfe von Tabelle 1 bestimmt. Aus dem reducirten Impulsivausschlag α des Galvanometers, dem Reductionsfactor R desselben, dem Dämpfungsverhältniss k, dem natürlichen logarithmischen Decrement Λ und der Schwingungsdauer τ der ungedämpften Nadel wurde die inducirte, durch das Galvanometer gegangene Electricitätsmenge q nach den von Wilh. Weber im zweiten Theil seiner electrodynamischen Maassbestimmungen, Beilage C ausführlich entwickelten Gleichungen bestimmt:

$$q = R \frac{\tau}{\pi} \alpha k^{\frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi}{\Lambda}}.^{1})$$

Als Einheit für die Electricitätsmenge ist im Folgenden immer 10^{-6} Coulomb gewählt, während die Zeitintegrale der

1) Vgl. auch Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik, 6. Aufl., p. 269. 1882.

electromotorischen Kräfte, wie schon oben, in Sec × Volt angegeben sind. Zwischen den Einzelbeobachtungen kamen Unterschiede bis zu 20 Proc. vor, aber nur bei kleinen Werthen von q unter 100×10^{-6} Coulomb, die zur Berechnung der weiter unten zu erwähnenden Constanten der Reihen nicht verwendet wurden. Darüber überschritten die Unterschiede fast nie 6 Proc. Die Mittelwerthe der gleichen Stromstärken entsprechenden Gruppen in beiden Hälften der Reihen wichen zuweilen bis zu 10 Proc. voneinander ab. Meist war die Uebereinstimmung aber eine weit bessere, und die schliesslich benutzten Hauptmittel stimmten in zu verschiedenen Zeiten, aber unter gleichen Bedingungen angestellten Reihen stets bis auf einige Procente überein, sodass man 3 Proc. im allgemeinen als grössten Fehler der Hauptmittel betrachten darf. Die Hauptfehler rühren wohl von nicht ganz zu vermeidenden Unregelmässigkeiten in der Unterbrechung des primären Stromes her.

Den Beobachtungen war nach zwei Seiten eine Grenze gesteckt. Bei hohen Spannungen wurde die Isolirung, namentlich der Galvanometerrollen, zu schwierig, und bei kleinen Electricitätsmengen die Unregelmässigkeiten zu gross, sodass die Mittelwerthe illusorisch wurden. Nur bei den kleinsten Funkenstrecken erhielt man auch für kleinere Werthe von q noch brauchbare Resultate. Aus den angeführten Gründen war es daher auch nicht möglich, die Versuche über Funkenstrecken von mehr als 0,6 cm auszudehnen, und auch bis zu dieser Grenze gelang es erst nach längerem Bemühen, regelmässige Resultate zu erhalten durch sorgfältigste Isolirung und peinliche Vermeidung aller scharfen Ecken und Kanten im secundären Stromkreis, z. B. Entfernung der am Funkenmikrometer befindlichen gekerbten Schraubenköpfe.

5. Ueber die Continuität der Funkenentladungen.

Im allgemeinen sind wohl die Entladungen eines Inductoriums durch eine Funkenstrecke oscillirende; es lässt sich aber zeigen, dass bei Apparaten von so grossen Dimensionen und so hohem Selbstinductionscoëfficienten, wie der hier angewandte, die Bedingungen zur Entstehung von Schwingun-

gen nicht günstig sind, ja wahrscheinlich solche gar nicht auftreten. Nach G. Kirchhoff's und Sir W. Thomson's Theorie ist nämlich die Schwingungsdauer T der Electricitätsbewegungen in einem Draht, der die Belegungen eines Condensators verbindet:

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{1}{pe} - \frac{w^2}{4p^2}}},[1])$$

wenn p den Selbstinductionscoëfficienten, w den Widerstand des Drahtes, e die Capacität des Condensators sammt dem Draht bezeichnen.

Nun wurde der Selbstinductionscoëfficient der secundären Spule des Ruhmkorff nach der Methode von Dorn[2]) zu $1{,}7 \times 10^{12}$ cm bestimmt. Als Condensator ist hier das Funkenmikrometer zu betrachten, dessen Capacität sammt der secundären Spule so klein ist, dass sie sich nur angenähert bestimmen liess. Ich brachte zu diesem Zwecke die 0,93 cm Kugeln des Funkenmikrometers in 0,1 cm Entfernung und schaltete mittelst einer Wippe zwischen Funkenmikrometer und Ruhmkorff auf der einen Seite abwechselnd eine 40paarige Chromsäurebatterie und ein sehr empfindliches Galvanometer ein und mass so die statische Ladung, welche die erstere dem System ertheilte. Die Capacität, die sich so ergab, $e = 10^{-3}$ Mikrofarad $= 10^{-18}\ \text{cm}^{-1}\,\text{sec}^2$, ist nun aber augenscheinlich viel zu klein für die bei den Inductionsentladungen stattfindenden Verhältnisse; denn bei diesen wird nicht die ganze Spirale auf ein constantes Potential geladen, und die äusseren Windungen wirken gegen die inneren stark condensatorisch, worauf Hr. von Helmholtz[3]) aufmerksam machte. Die mit dem angegebenen Werthe von e berechnete Schwingungsdauer wird also jedenfalls viel zu klein ausfallen. Dieselbe ist aber:

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{1}{1{,}7 \times 10^{12} \times 10^{-18}} - \left(\frac{4{,}5 \times 10^{13}}{3{,}4 \times 10^{12}}\right)^2}} = 0{,}008 \text{ Sec.}$$

---

1) Vgl. v. Helmholtz, Ges. Abh. I. p. 534.

2) Vgl. F. Kohlrausch, Leitfaden 6. Aufl. p. 283. 1887.

3) v. Helmholtz, Ges. Abh. I. p. 535.

Die Schwingungsdauer wird also beträchtlich grösser als $^1/_{100}$ Sec. sein. Nun wird weiter unten nachgewiesen, dass die Dauer der ganzen Electricitätsbewegung bei Einschaltung einer Funkenstrecke von 0,1 cm etwa $^2/_{100}$ Sec. beträgt, woraus folgt, dass wohl kaum Schwingungen während der Entladungsdauer zu Stande kommen. Man kann die Schwingungsdauer auch noch bedeutend vergrössern, indem man die Capacität durch Anhängung der zum Inductorium gehörigen Cascadenbatterie von 4 Flaschen an die Enden der secundären Spirale vermehrt, ohne einen merklichen Einfluss auf die im Funken entladenen Electricitätsmengen zu finden.[1])

Gegen oscillirende Entladungen spricht ferner der ausgeprägte Charakter der electrischen Ringfiguren auf den Electroden des Funkenmikrometers, die auf der positiven und negativen Electrode wesentlich verschieden sind und ganz den von den Herren Reitlinger und Wächter[2]) ausführlich beschriebenen Figuren entsprechen, sowie endlich der continuirliche Verlauf der unten mitzutheilenden Reihen, wie er in den Curven Fig. 5 dargestellt ist.

Der letztere Umstand spricht auch gegen die weitere Möglichkeit, dass die Gesammtentladung aus einzelnen gleichgerichteten Theilentladungen bestehe, gegen welche sich auch Hr. Hertz[3]) auf Grund zahlreicher sorgfältiger Versuche ausspricht, er schliesst aus denselben, „dass die Entladung des Inductoriums, deren Dauer je nach der Grösse des Apparates zwischen $^1/_{1000}$ und $^1/_{60}$ Sec. liegen kann, während dieses Intervalles als continuirlicher Strom anzusehen sei.“

1) Wäre der Draht der secundären Spule nicht aufgewickelt, sondern gerade ausgespannt, so würde bei seinen Dimensionen nach G. Kirchhoff's Theorie die Electricität sich in ihm nach Art der geleiteten Wärme fortpflanzen. Die genannte Theorie schliesst aber ausdrücklich den schwierig zu behandelnden Fall aus, dass zwischen Querschnitten des Drahtes, die sich sehr nahe liegen, endliche Stücke desselben sich befinden.

2) Reitlinger u. Wächter, Wied. Ann. **12**. p. 590. 1881.

3) Hertz, Wied. Ann. **19**. p. 782. 1883.

6. Die im Funken übergehende Electricitätsmenge als Function des Zeitintegrals der electromotorischen Kraft.

In der früheren p. 534 citirten Arbeit habe ich gezeigt, dass sich die Abhängigkeit der Electricitätsmenge q, die bei Einschaltung von Funkenstrecken durch den secundären Kreis geht, von dem Zeitintegral der electromotorischen Kraft $q_0 w_0$, wie es im Abschnitt 3 definirt worden ist, und dem Leitungswiderstande w des secundären Kreises in der verhältnissmässig einfachen Form darstellen lässt:

$$(1) \qquad q = \frac{q_0 w_0 - B}{w + \frac{C w_0}{q_0 w_0}},$$

worin B und C zwei Grössen bezeichnen, die von der Länge der Funkenstrecke abhängen, im übrigen aber, wenn auch nicht mit aller Strenge, doch mit grosser Annäherung innerhalb gewisser Grenzen als constant zu betrachten sind.[1]) Zu dieser Gleichung gelangt man, wenn man die „Substitutionswiderstände" der Funkenstrecke für verschiedene Werthe von $q_0 w_0$ bestimmt, d. h. diejenigen Leitungswiderstände, durch deren Einschaltung an Stelle der Funkenstrecke man die gleiche inducirte Electricitätsmenge q erhält.

Sind, wie bei den nachfolgenden Versuchen stets, die neben der secundären Spule eingeschalteten Leitungswiderstände (Galvanometer und Verbindungsdrähte) gegen den Widerstand der Spule selbst ($w_0 = 45000$ Ohm) zu vernachlässigen, so reducirt sich Gleichung (1) auf die einfachere:

$$(2) \qquad q = \frac{q_0 w_0 - B}{w_0 \left(1 + \frac{C}{q_0 w_0}\right)} \qquad \text{oder auch:}$$

$$(3) \qquad q = \frac{q_0 - b}{1 + \frac{c}{q_0}},$$

wenn $B = b w_0$ und $C = c w_0$ gesetzt wird.

Während diese Gleichung früher aus Beobachtungen an kleinen Funkenstrecken bis zu 0,15 cm abgeleitet war, habe

1) In der früheren Arbeit war dem schwachen Ansteigen von C mit wachsendem $q_0 w_0$ durch Einführen einer zweiten Constante Rechnung getragen worden, indem statt $C w_0 : A_2 + A_1 q_0 w_0$ gesetzt war: hier ist das verhältnissmässig kleine A_1 ganz vernachlässigt.

ich sie jetzt für grössere, bis zu 0,6 cm verificiren können. Die neuen Beobachtungen für neun verschiedene Funkenstrecken, die in den Tabellen 2 bis 10 mitgetheilt sind, sind mit den alten nicht völlig vergleichbar, da mehrere Umstände, namentlich die Unterbrechung des primären Stromes, gegen früher verändert waren. Die Unterschiede betragen übrigens in den Beobachtungen nur wenige Procente. Neben den beobachteten Werthen q sind in den folgenden Tabellen auch die nach Gleichung (2) berechneten angegeben. Die dazu benutzten Werthe von B und C, die am Kopfe jeder Tabelle stehen, sind durch ein graphisches Interpolationsverfahren ermittelt worden, das für den vorliegenden Zweck ausreichte, da die erreichbare Genauigkeit die umständliche streng rechnerische Ausgleichung der Beobachtungsfehler nicht verlohnte. Eine ungefähre Berechnung des Einflusses der Beobachtungsfehler ergibt nämlich, dass dieselben mit vielfachem Betrage in die berechneten Constanten B und C eintreten.

Die nachstehenden Tabellen enthalten am Kopfe die Länge f der Funkenstrecke in Centimetern, den Beobachtungstag, die Temperatur und den entsprechenden Widerstand w_0 der secundären Spule des Ruhmkorff in Ohm, sowie die Constanten B und C, die beide von der Dimension des Zeitintegrals einer electromotorischen Kraft sind, in Sec × Volt. Ferner in 4 Columnen die Werthe von $q_0 w_0$, gleichfalls in Sec × Volt, die beobachteten und die berechneten Werthe von q in 10^{-6} Coulomb, sowie die Differenz q beobachtet weniger q berechnet.

Tabelle 2.

$f = 0{,}005$ cm.

12. Februar 1889.

$t = 15{,}5^0$. $w = 44000$ Ohm. $B = 0{,}0$. $C = 40{,}7$.

$q_0 w_0$	q beob.	q ber.	Diff.	$q_0 w_0$	q beob.	q ber.	Diff.
2,1	3	2	+1	23,1	199	190	+ 9
2,9	5	4	+1	27,7	257	255	+ 2
5,5	17	15	+2	35,1	367	369	− 2
8,7	39	35	+4	42,1	476	487	−11
12,5	72	67	+5	49,2	591	612	−21
16,6	117	109	+8	53,9	678	698	−20

Tabelle 3.

$f = 0,05$ cm.
22. Februar 1889.
$t = 13,5^0$ $w_0 = 43600$ Ohm.
$B = 4,0$ $C = 56,8$.

$q_0 w_0$	q beob.	q ber.	Diff.
20,3	95	98	−3
23,4	130	130	0
26,5	165	164	+1
30,4	215	211	+4
35,9	284	284	0
41,3	360	360	0
46,6	441	440	+1
51,6	519	520	−1
56,2	593	596	−3
59,4	641	649	−8

Tabelle 4.

$f = 0,1$ cm.
28. Juni 1889.
$t = 20,8^0$. $w_0 = 44900$ Ohm.
$B = 5,5$ $C = 66,0$.

$q_0 w_0$	q beob.	q ber.	Diff.
26,6	138	135	+3
32,5	201	199	+2
38,5	271	271	0
44,7	352	353	−1
50,4	428	433	−5
57,3	*542	548	−6
57,5	541	539	+2

Tabelle 5.

$f = 0,15$ cm.
28. Mai 1889.
$t = 20,0^0$ $w_0 = 44700$ Ohm.
$B = 8,2$ $C = 73,0$.

$q_0 w_0$	q beob.	q ber.	Diff.
26,0	109	104	+5
30,2	*145	145	0
32,1	167	163	+4
38,3	228	231	−3
44,7	305	309	−4
50,2	384	382	+2
54,1	429	436	−7
59,7	*522	517	+5

Tabelle 6.

$f = 0,2$ cm.
14. Mai 1889.
$t = 17,8^0$ $w_0 = 44400$ Ohm.
$B = 10,1$ $C = 79,3$.

$q_0 w_0$	q beob.	q ber.	Diff.
25,2	83	82	+1
32,2	142	144	−2
38,3	208	207	+1
44,2	277	276	+1
50,6	353	356	−3
56,4	434	434	0
59,7	*483	481	+2
60,0	485	485	0

Tabelle 7.

$f = 0,3$ cm.
6. Juni 1889.
$t = 22,0^0$ $w_0 = 45100$ Ohm.
$B = 12,3$ $C = 89,2$.

$q_0 w_0$	q beob.	q ber.	Diff.
26,1	68	69	−1
32,1	118	116	+2
38,3	175	173	+2
44,2	231	234	−3
50,0	295	301	−6
53,7	347	346	+1
56,2	377	377	0
59,8	425	424	+1

Tabelle 8.

$f = 0,4$ cm.
13. Mai 1889.
$t = 17,5^0$ $w = 44300$ Ohm.
$B = 16,0$ $C = 95,2$.

$q_0 w_0$	q beob.	q ber.	Diff.
26,6	56	53	+3
33,2	99	100	−1
39,5	153	155	−2
46,8	231	229	+2
52,1	289	288	+1
53,7	*303	307	−4
57,2	344	349	−5
60,0	*385	384	+1

Tabelle 9.

$f = 0,5$ cm.

18. Mai 1889.

$t = 21,5^{0}$ $w_0 = 45000$ Ohm.

$B = 19,3$ $C = 99,2$.

$q_0 w_0$	q beob.	q ber.	Diff.
36,2	96	100	−4
40,8	136	139	−3
45,4	180	182	−2
50,3	230	232	−2
53,7	*270	269	+1
55,4	288	287	+1
60,1	340	342	−2

Tabelle 10.

$f = 0,6$ cm.

20. Mai 1889.

$t = 18,0^{0}$ $w_0 = 44400$ Ohm.

$B = 21,7$ $C = 102,5$.

$q_0 w_0$	q beob.	q ber.	Diff.
37,0	86	91	−5
41,6	131	129	+2
45,0	*165	158	+7
46,1	175	171	+4
49,8	*210	204	+6
50,9	219	218	+1
53,7	*241	248	−7
54,1	*248	249	−1
55,3	263	265	−2
59,7	313	315	−2

Wie man sieht, schmiegen sich die beobachteten Werthe den berechneten Curven gut an, mit Ausnahme der ersten, wo die nicht genügende Constanz der sehr kleinen Funkenstrecke (0,005 cm) während der ganzen Reihe die grösseren Abweichungen vielleicht erklären kann; die Angabe $B = 0,0$ bedeutet hier nur, dass $B < 0,1$, d. h. von nicht merklichem Einfluss ist. Im übrigen betragen die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werthen nur selten und nur bei kleinen Werthen von q unter 100×10^{-6} Coulomb mehr als 3 Proc., d. h. sie liegen innerhalb der Beobachtungsfehler.[1]) In Fig. 5 sind die berechneten Curven für die Funkenstrecken 0 (eine Gerade) 0,005, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 gezeichnet; die Abscissen sind die Zeitintegrale der electromotorischen Kraft $q_0 w_0$, die Ordinaten die Electricitätsmengen q.

Man erkennt den starken Abfall der Electricitätsmenge schon bei kleinster eingeschalteter Funkenstrecke, während die gleicher Zunahme der Funkenstrecke entsprechenden Curven beim Wachsen derselben einander immer näher rücken, d. h. die Abnahme der Electricitätsmengen für gleiche eingeschaltete Luftstrecken immer kleiner wird, je grösser die Gesammtdicke derselben ist.

1) Die mit Sternchen versehenen Werthe von q sind nicht in der Reihe, sondern bei anderen Gelegenheiten bestimmt.

Die Grössen B und C sind in ihrer Abhängigkeit von der Funkenstrecke in Fig. 6 dargestellt. Beide wachsen mit der Funkenstrecke, B nahezu linear für grössere Funkenstrecken, C stark verzögert.

Mit der Annahme eines „Leitungswiderstandes" der Funkenstrecke lassen sich diese Resultate, wie ich schon früher betonte, nicht vereinigen. Im Folgenden soll eine anschauliche Deutung derselben versucht werden.

7. Einfluss eingeschalteter Funkenstrecken auf den Verlauf der inducirten Electricitätsbewegung.

Ueber den Verlauf der inducirten Ströme im leitend geschlossenen Kreise weiss man seit den Untersuchungen des Hrn. von Helmholtz[1]) wenigstens so viel, dass die Intensität in einem bestimmten Querschnitt eine sehr schnell und stark ansteigende und allmählich, etwa logarithmisch abfallende Function der Zeit ist.

Die Intensitätscurve wird also annähernd die Form der Curve $defgh$ (Fig. 7) haben, deren gesammter Flächeninhalt die hier mit q_0 bezeichnete Electricitätsmenge darstellt. Wird nun eine Funkenstrecke in den secundären Kreis eingeschaltet, so ist ein bestimmtes Potentialgefälle an den Electroden, also eine bestimmte Intensität erforderlich, ehe ein Durchgang der Electricität stattfindet; es werden daher diejenigen Electricitätsmengen zu Anfang und zu Ende der ganzen Bewegung, die mit geringerer Intensität den Electroden zuströmen, an diesen zurückgeworfen werden und sich rückwärts durch die Spule ausgleichen. Diese Electricitätsmengen seien die in der Figur durch schräge Schraffirung angedeuteten dei und ghk, wobei ei und gk diejenigen Intensitäten bezeichnen, bei denen die Entladung einsetzt, resp. aufhört. Dieselben werden wesentlich von dynamischen Verhältnissen bedingt sein und brauchen nicht gleich zu sein; mit den statischen Entladungsverhältnissen werden sie aber wenigstens insofern zusammenhängen, dass sie mit dem statischen Entladungspotential wachsen und abnehmen.

In der That findet sich auch in unseren empirischen Formeln diese Electricitätsmenge; es ist die in Gleichung (3)

1) v. Helmholtz, Pogg. Ann. 83. p. 505. 1851; Ges. Abh. I. p. 429.

mit b bezeichnete Grösse, und die näherungsweise Unabhängigkeit derselben von der Stärke der Gesammtbewegung q_0 würde für einen ähnlichen Verlauf der Wellen für verschiedene primäre Stromstärken sprechen. Unsere Gleichungen zeigen aber ferner, dass von der übrig bleibenden Electricitätsmenge $iefgk$ nur ein Theil im Funken übergeht; ein zweiter beträchtlicher Theil hingegen sich gleichfalls rückwärts ausgleicht und vielleicht nur zur Erhaltung des Entladungsgefälles dient.

Nehmen wir an, dass der durchgehende Theil, oben mit q bezeichnet, durch die Fläche efg dargestellt wird, so bedeutet die horizontal schraffirte Fläche $icgk$ diese noch ferner reflectirte Electricitätsmenge, deren Grösse nach Gleichung (3):

$$(4) \qquad q_0 - b - q = c\frac{q}{q_0}$$

ist. Sie sei im Folgenden mit q_r bezeichnet.

Diese Electricitätsmenge q_r kann mit wachsender Entladungsintensität wachsen oder abnehmen; es wird das von der Lage der Punkte e und q auf der Curve abhängen; wir werden sehen, dass bei den vorliegenden Versuchen meist das letztere der Fall ist.

Der obigen Darstellung liegt die hypothetische Annahme zu Grunde, dass die den Electroden zufliessende Inductionswelle dieselbe sei, die den leitenden Kreis durchläuft. Dass in der That auch, wenn kein Funke zu Stande kommt, eine Electricitätsbewegung zu den Electroden stattfindet, lässt sich electrostatisch nachweisen. Die wirkliche Intensitätscurve muss ja natürlich bei Einschaltung der Funkenstrecke durch die nach unserer Annahme zurückströmende Electricitätsmenge geändert, und namentlich die Dauer der Gesammtbewegung wesentlich abgekürzt werden, was uns weiterhin bestätigt wird. Wir betrachten nur die Gesammtbewegung als durch Superposition einer hin- und einer zurückfliessenden Welle entstanden, was sich der anschaulichen Deutung wegen empfiehlt, die es den beobachteten Thatsachen zu geben gestattet.

In Tab. 11 sind für eine Anzahl von Werthen der electromotorischen Kraft $q_0 w_0$ und für die untersuchten Funken-

strecken die Werthe von q und q_r zusammengestellt; dieselben sind den in Tabellen 2 bis 10 berechneten Curven entnommen. Man sieht, dass für kleine Werthe von $q_0 w_0$ der Werth von q_r mit wachsender Funkenstrecke, also wachsender Entladungsintensität oder zunehmenden Werthen der Ordinaten ie und kg (Fig. 7) abnimmt; für grössere Werthe von $q_0 w_0$ dagegen erst zu-, und dann abnimmt. Für diese liegen also die Punkte e und g für gewisse Funkenstrecken an Stellen der Curve, für welche $iegk$ oder q_r ein Maximum ist.

Tabelle 11.

$q_0 w_0$		$f = 0{,}005$	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
20	q	150	95	75	57	45	31	15	2	—
	q_r	304	272	248	206	178	140	75	14	—
30	q	291	205	170	141	123	97	75	55	42
	q_r	391	391	376	346	326	295	241	183	145
40	q	454	341	290	252	226	190	159	131	115
	q_r	455	485	479	458	449	424	383	329	297
50	q	626	493	427	379	349	301	263	229	209
	q_r	510	562	564	554	552	535	504	453	426
60	q	813	669	577	522	485	426	384	340	319
	q_r	551	624	637	634	611	632	609	565	544

8. Electroden von verschiedener Form.

Die erwähnte Beziehung zwischen der Entladungsintensität und dem statischen Entladungspotential, die beide gleichzeitig zu- und abnehmen, führt zu einer neuen Bestätigung unserer Anschauung bei Untersuchung von Electroden aus demselben Material, aber verschiedener Form, sowie gleichzeitig zu einer Erweiterung unserer Kenntniss der Grösse C, die bisher noch nicht näher definirt ist. Durch Aenderung der Form der Electroden kann man nämlich, wie Hr. Baille[1]) gezeigt hat, das Entladungspotential und mithin die Entladungsintensität bei gleichbleibender Funkenstrecke ändern, und zwar wird bei Anwendung von Kugelelectroden das Entladungspotential mit abnehmendem Radius derselben grösser für kleine Funkenstrecken, hingegen für grosse kleiner. Damit

1) Baille, Ann. de chim. et de phys. (5) 25. p. 486. 1882.

müssen sich nun aber auch b und q_r ändern, wenn unsere Anschauung richtig ist, und zwar b im gleichen Sinne, q_r je nachdem im entgegengesetzten oder gleichen. Um einen Anhalt zu geben, führe ich folgende Werthe des Entladungspotentials nach Baille für verschiedene Funkenstrecken f und Kugelradien ϱ in absolutem, electrostatischen Maasse an:

$f =$	0,1	0,3	0,5 cm
ϱ = 0,05 cm	16,1	24,1	30,0
0,5 „	15,2	37,3	54,7
1,5 „	15,0	36,9	55,0

Versuche, die mit Kugelelectroden von 3 cm Durchmesser und mit stumpf zugespitzten Messingdrähten von 0,2 cm Dicke angestellt wurden, bestätigen vollauf jene Folgerung.

Die grösseren Kugeln zunächst ergaben Reihen, die merklich mit denen für die kleineren Kugeln von 0,93 cm Durchmesser erhaltenen zusammenfielen.

Die Reihen für die Spitzenelectroden in 0,1, 0,3 und 0,5 cm Abstand sind in den Tabellen 12 bis 14 zusammengestellt. Die Anordnung ist analog der in Tabellen 2 bis 10, nur ist noch eine Columne mit den aus den berechneten Reihen der Tabellen 4, 7 und 9 entnommenen Werthen von q zur Vergleichung beigefügt.

Tabelle 12.

f = 0,1 cm.

16. Juli 1889.

t = 21,2° w_0 = 45000 Ohm.

B = 6,0 C = 65,8.

$q_0 w_0$	q beob.	q ber.	Diff.	Kugeln q ber.
26,2	130	128	+2	130
32,6	198	196	+2	198
38,7	271	269	+2	272
44,8	347	349	−2	352
50,6	429	431	−2	435
56,5	517	518	−1	524

Tabelle 13.

f = 0,3 cm.

25. Juni 1889.

t = 20,4° w_0 = 44800 Ohm.

B = 7,1 C = 89,4.

$q_0 w_0$	q beob.	q ber.	Diff.	Kugeln q ber.
26,1	96	96	0	69
32,3	149	149	0	118
38,3	211	210	+1	173
44,4	277	276	+1	236
50,1	343	345	−2	302
56,1	421	422	−1	375

Tabelle 14.

$f = 0{,}5$ cm.
2. Juli 1889.
$t = 20{,}4^0$. $w_0 = 44800$ Ohm. $B = 14{,}6$. $C = 96{,}6$.

$q_0 w_0$	q beob.	q ber.	Diff.	Kugeln q ber.
32,5	108	101	+7	72
38,5	152	152	0	118
44,7	209	213	−4	175
50,4	274	274	0	233
57,3	352	255	−3	308

Es ergibt sich hieraus, dass in Uebereinstimmung mit dem Verlaufe des Entladungspotentials B mithin auch $c = B/w_0$ grösser ist bei den Spitzenelectroden für die kleinste Funkenstrecke 0,1 cm, dagegen grösser bei den Kugelelectroden von grösserem Krümmungsradius bei den beiden längeren Funkenstrecken 0,3 und 0,5 cm. C hingegen wird von dem Entladungspotential nicht beeinflusst; es scheint vielmehr wesentlich nur von der Länge der Gasschicht (und wahrscheinlich auch ihrem Zustande) abzuhängen. Da C und ebenso $c = C/w_0$ für beide Electroden gleich sind, so ändert sich:

$$q_r = c\frac{q}{q_0}$$

ebenso wie q mit der Form der Electroden, d. h. im entgegengesetzten Sinne wie b in den vorliegenden Reihen, soweit die Beobachtungen reichen. Auch dies ist mit dem früher Gesagten in Uebereinstimmung, wenn man annimmt, dass in den vorliegenden Fällen gk (Fig. 7), resp. ei grösser sind, als die Ordinaten, denen das Maximum der Fläche $eikg$ entspricht.

9. Electroden aus verschiedenen Metallen.

Die bei der Funkenentladung übergehende Electricitätsmenge besteht aus zwei Theilen, von denen der eine in dem eigentlichen Metallfunken, der andere in der Lichthülle übergeführt wird. Perrot[1]) ist es gelungen, diese beiden Theile

1) Perrot, Ann. de chim. et de phys. (3) 61, p. 200. 1861; Wied. Electr. IV. § 967.

zu trennen und durch voltametrische Messungen nachzuweisen, dass der erste Theil meist verschwindend klein gegen den zweiten ist. Indessen dürfte er wohl von dem Metall der Electroden abhängen, etwa bei weicheren, leicht zerreissbaren Metallen, wie Blei, grösser sein, als bei festen, wie Stahl. Ausserdem war zu vermuthen, dass vielleicht auch die Entladungsdichte oder Entladungsintensität an den Electroden von dem Metall beeinflusst werden. Es wurden daher noch Versuche mit Stahl- und Bleielectroden in Form von Kugeln von 0,93 cm Durchmesser angestellt. Da die letzteren sich nicht poliren liessen, so wurden sie vor jeder Reihe mit feinem Schmirgel abgerieben, dann mit dem Daumennagel geglättet und endlich noch mit weichem Seidenpapier gewischt; sie erhielten dadurch eine blanke, spiegelnde Oberfläche.

Tabelle 15.

$f = 0,1$ cm.
15. Juli 1889.
$t = 21,5^{\circ}$ $w_0 = 45000$ Ohm.
$B = 5,3$ $C = 64,9$.

$q_0 w_0$	q beob.	q ber.	Diff.	Messing q ber.
20,2	74	79	− 5	76
26,1	135	133	+ 2	129
32,6	204	203	+ 1	198
38,6	273	276	− 3	271
44,6	355	356	− 1	351
50,9	440	445	− 5	440
57,0	549	537	+12	532

Tabelle 16.

$f = 0,2$ cm.
4. Juli 1889.
$t = 20,7^{\circ}$ $w_0 = 44900$ Ohm.
$B = 6,7$ $C = 86,4$.

$q_0 w_0$	q beob.	q ber.	Diff.	Messing q ber.
13,8	20	22	−2	12
19,6	50	53	−3	42
26,0	103	100	+3	89
32,3	158	155	+3	145
38,8	221	221	0	213
44,3	283	284	−1	278
50,4	360	359	+1	354
54,0	403	405	−2	400

Tabelle 17.

$f = 0,3$ cm.
12. Juli 1889.
$t = 22,7^{\circ}$ $w_0 = 45200$ Ohm.
$B = 10,3$ $C = 94,2$.

$q_0 w_0$	q beob.	q ber.	Diff.	Messing q ber.
25,9	72	75	−3	67
32,3	124	124	0	118
38,3	180	179	+1	173
44,1	240	238	+2	233
50,1	306	306	0	302
55,3	368	368	0	365

Tabelle 18.

$f = 0,5$ cm.
19. Juni 1889.
$t = 19,6^{\circ}$ $w_0 = 44700$ Ohm.
$B = 16,9$ $C = 106,6$.

$q_0 w_0$	q beob.	q ber.	Diff.	Messing q ber.
36,2	108	109	−1	100
41,8	158	157	+1	148
46,5	197	201	−4	193
51,1	246	248	−2	240
54,2	278	281	−3	274
57,5	326	318	+8	310



Zunächst ergab sich, dass die Unterschiede der durchgehenden Electricitätsmengen bei verschiedenen Funkenlängen für Stahl- und Messingelectroden zu klein waren, um mit Sicherheit nachweisbar zu sein. Grössere Unterschiede zeigten die Bleielectroden, namentlich für grössere Funkenstrecken. In Tabellen 15 bis 18 sind 4 Reihen für die Funkenstrecken 0,1, 0,2, 0,3, 0,5 cm zusammengestellt, wobei wieder zum Vergleich die entsprechenden Werthe von q für die gleich grossen Messingelectroden hinzugefügt sind. (Siehe Tabelle 15—18 p. 553.)

Die bezüglichen Curven für Tabellen 16 bis 18 sind in Fig. 5 punktirt eingezeichnet; die für Tabelle 15 liegt zu nahe an der entsprechenden für Messingkugeln, um im Maassstabe der Figur deutlich hervorzutreten. Doch liegen sämmtliche Curven für Bleielectroden über denen für Messingelectroden, d. h. die entsprechenden Werthe von q sind für erstere grösser als für letztere. Der Grund dafür ist, wie ein Blick auf die Tabellen zeigt, in einer Verkleinerung der Grösse B für die Bleielectroden, der eine Verkleinerung der Entladungsintensität entspricht, zu suchen. Dieser letzteren entspricht auch hier wieder eine Vergrösserung der zurückgeworfenen Electricitätsmenge q_r. Die Grössen C sind im Durchschnitt für Bleielectroden etwas grösser als für Messingelectroden, aber nicht so viel, dass der Unterschied nicht möglicherweise in Beobachtungsfehlern begründet sein könnte, da, wie schon bemerkt, die Grössen C nur mit geringer Genauigkeit aus den Beobachtungen hervorgehen und leicht 5—10 Proc. Fehler enthalten können, zumal auch die Interpolationsmethode nicht ganz zuverlässig ist. Möglich ist aber auch, dass der Zustand der Gasstrecke (insbesondere die adsorbirten Schichten) zwischen den verschiedenen Electroden etwas verschieden ist. Im ganzen findet man also auch hier bestätigt, dass die C wesentlich nur durch die Gasstrecke bedingt und unabhängig von den Entladungsintensitäten sind. Ein Einfluss des Stoffs der Electroden auf die entladenen Electricitätsmengen und auf die Entladungsintensitäten insbesondere dürfte damit wohl sicher festgestellt sein. Bei der Kleinheit desselben indessen für physikalisch so verschiedene Metalle, wie Stahl und Blei, und

der Unsicherheit der Beobachtungen wurde darauf verzichtet, ihn auf diesem Wege weiter zu verfolgen.

Von früheren Beobachtern haben die Herren G. Wiedemann und Rühlmann bei Anwendung von Zink, Platin und Messing keinen Einfluss des Stoffs der Electroden auf die durch Gasstrecken entladenen Electricitätsmengen constatiren können.[1]) Indessen widerspricht dieses Resultat dem unserigen nicht. Denn die genannten Beobachter haben bei einem Electrodenabstande von etwa 1 cm, aber Drucken von weniger als $^1/_{10}$ Atmosphäre gemessen. Die Verminderung des Drucks wirkt aber ebenso, wie Verkleinerung der Funkenlänge auf die durchgehenden Electricitätsmengen, und den obigen Verhältnissen entsprechen also Funkenstrecken von weniger als 0,1 cm bei Atmosphärendruck. Bei so kleinen Funkenstrecken sind auch hier die Unterschiede für Blei und Stahl sehr klein gefunden worden.

Einen Einfluss des Stoffs der Electroden auf den Entladungsvorgang hat dagegen Hr. Righi[2]) schon festgestellt, und auch Hr. Liebig[3]) glaubt, einen Unterschied des Entladungspotentials für vernickelte und nicht vernickelte Messingelectroden gefunden zu haben.

Endlich hat Herr V. v. Lang[4]) beträchtliche Unterschiede der angeblichen electromotorischen Gegenkraft des Lichtbogens für verschiedene Electroden constatirt. Falls wirklich, wie auch aus Herrn v. Lang's Versuchen hervorzugehen scheint, die Festigkeit der Metalle hier eine Rolle spielt, so muss deren Einfluss bei den hohen Temperaturen der Electroden im Lichtbogen beträchtlich grösser sein, als bei den niedrigen, welche dieselben bei den vorliegenden Versuchen hatten. Auch Hr. v. Lang findet im allgemeinen die electromotorische Gegenkraft kleiner für Metalle von geringer Festigkeit (Ag, Zn, Cd) als für solche von grosser (Pt, Cu, Fe, Ni). Eine genaue Uebereinstimmung beider

1) G. Wiedemann u. Rühlmann, Pogg. Ann. **145.** p. 235. 1872.

2) Righi, Cim. [2] **16.** p. 89. 1876.

3) Liebig, Phil. Mag. [5] **24.** p. 106. 1887.

4) V. v. Lang, Wien. Ber. **91.** II. p. 844. 1885; Wied. Ann. **31.** p. 384. 1887.



Grössen ist indessen nicht zu constatiren, noch auch zu erwarten.

10. Die Dauer der Electricitätsbewegung bei der Funkenentladung.

Schaltet man ausser der Funkenstrecke in den secundären Kreis des Inductoriums eine gut isolirte galvanische Batterie ein, die einen dem Inductionsstrom gleich- oder entgegengerichteten Strom hervorzubringen strebt, so wird die electromotorische Kraft der Induction und entsprechend die Intensität des Entladungsstroms um eine während ihrer ganzen Dauer constante Grösse vermehrt oder vermindert. Findet durch die Hinzufügung der electromotorischen Kraft keine Veränderung der Funkenstrecke statt, so muss die Vermehrung im einen Fall gleich der Verminderung im anderen sein, wie Versuche in der That ergaben, und dann erlaubt unsere in Gleichung (2) enthaltene Beziehung zwischen der entladenen Electricitätsmenge q und der wirkenden electromotorischen Kraft, bezw. ihrem Zeitintegral $q_0 w_0$ die Zeitdauer t der letzteren aus der Vermehrung oder Verminderung q' der Electricitätsmenge q, die durch eine in Volt gemessene electromotorische Kraft E erzeugt wird, zu bestimmen. Es ist nämlich nach Gleichung (2):

$$q \pm q' = \frac{q_0 w_0 \pm E t - B}{w_0 + \dfrac{C w_0}{q_0 w_0 \pm E t}},$$

woraus sich t berechnen lässt.

Die Messungen wurden mit einer Tauchbatterie von 40 Chromsäureelementen bei einer Funkenstrecke von 0,1 cm zwischen den 0,93 cm Messingkugeln angestellt. Die 40 Elemente waren dabei in zwei Hälften auf jeder Seite des Inductoriums zwischen diesem und dem Funkenmikrometer eingeschaltet; ihre electromotorische Kraft wurde zu 73 Volt bestimmt. Sie wurden abwechselnd dem Inductionsstrom gleich und entgegen eingeschaltet; das Mittel aus den entsprechenden Electricitätsmengen stimmte innerhalb der Beobachtungsfehler mit den berechneten Werthen der Tabelle 4.

Die folgende Tabelle 19 enthält eine Zusammenstellung der Resultate.

Tabelle 19.

$q_0 w_0$	$q \pm q'$	Diff.	Et	t sec.	q_r 10^{-6} Coul.	q_r/t Amp.
26,4	148 120	28	1,4	0,019	333	0,0175
32,5	215 180	35	1,5	0,021	404	0,0192
38,8	292 248	44	1,7	0,023	466	0,0203
44,8	375 321	54	2,0	0,027	522	0,0193
50,9	456 398	58	2,0	0,027	571	0,0211
56,4	540 476	64	2,1	0,029	613	0,0211

Die in der 5. Columne enthaltenen Werthe von t zeigen ein allmähliches Anwachsen desselben mit zunehmendem $q_0 w_0$.

In der 6. Columne sind die der in Tabelle 4 berechneten Kurve entsprechenden Werthe von $q_r = q_0 - b - q$ beigefügt; die Quotienten q_r/t in der letzten Columne zeigen, dass q_r nahe proportional mit t wächst, dass also die mittlere Ordinate der Fläche *iegk* (Fig. 7) oder die mittlere Entladungsintensität nahe unabhängig von der Grösse der Gesammtfläche *defgh* ist. Dem geringen Anwachsen dieser mittleren Ordinate, wie es Tabelle 19 zeigt, entspricht vollkommen ein gleiches Anwachsen von B oder b mit wachsendem $q_0 w_0$, d. h. der Flächen *dei* und *kgh*, wie es in der früheren Arbeit festgestellt wurde.

Es ist von Interesse, zu bemerken, dass durch die Einschaltung einer Funkenstrecke die Dauer der Electricitätsbewegung ganz bedeutend abgekürzt wird, und es ist leicht ersichtlich, dass diese Abkürzung nach unserer Hypothese durch die zurückfliessenden Electricitätsmengen auch bewirkt werden muss. Die Theorie gestattet uns nämlich, wenigstens die Dauer des abfallenden Theiles des Inductionsstromes im leitenden Schliessungskreise, die ohne Zweifel die des ansteigenden weit übersteigt, zu berechnen. Denn der Verlauf desselben ergibt sich aus der Differentialgleichung:

$$i w_0 = -p \frac{di}{dt},$$

wo w_0 der Widerstand und p, wie früher, der Selbstinductionscoëfficient der secundären Spule ist. Das Integral derselben ist:

$$i = j \,.\, e^{-\frac{w_0}{p} t},$$

wenn mit j der grösste Werth von i für $t = 0$ bezeichnet wird.

Die Dauer der Bewegung ist nun zwar theoretisch unendlich, aber es lässt sich der Zeitpunkt t_1 bestimmen, wo sie praktisch verschwindet; man braucht nur t_1 so zu bestimmen, dass $e^{-(w_0/p)t_1}$ sehr klein gegen 1 ist, etwa $^1/_{1000}$, also für unsere Messungen verschwindend. Das ergibt $t_1 = p/w_0$ log nat. 1000, oder da $p = 1{,}7 \times 10^{12}$ cm und $w_0 =$ 45000 Ohm $= 45 \times 10^{12}$ cm sec^{-1},

$$t_1 = \frac{1{,}7}{45} \times 6{,}91 = 0{,}26 \text{ sec.},$$

also mehr als zehnmal so gross als die Zeitdauer mit eingeschalteter Funkenstrecke.

11. Verhalten kleinster Funkenstrecken.

Es schien mir von Interesse, den Einfluss von Funkenstrecken, deren Länge von der Ordnung der Wellenlänge des Lichts ist, auf die durchgehende Electricitätsmenge zu untersuchen. In Luft sind so kleine Funkenstrecken nicht leicht zu erhalten, da die geringste Erschütterung des Funkenmikrometers genügt, Metallcontact der Electroden herzustellen. Es wurden daher dünne Glashäutchen, welche die Newton'schen Farben prachtvoll zeigten, zwischen die schwach gegeneinander federnden Electroden gelegt. Regelmässige Resultate waren auf diese Weise natürlich nicht zu erhalten, aber die Electricitätsmengen lagen stets zwischen den für die kleinsten Funkenstrecken 0,005 cm (Tab. 2) und den bei metallischer Schliessung (q_0) erhaltenen, waren aber immer noch erheblich kleiner als letztere, sodass also auch so dünne Schichten eines Dielectricums sich gegen den Durchgang der Inductionsströme ebenso verhalten, wie die dickeren.

12. Einfluss gegenseitiger Belichtung zweier Funkenstrecken.

Nach der Entdeckung des Hrn. Hertz bezüglich die Erleichterung der Funkenentladung durch Bestrahlung der

Funkenstrecke mit ultraviolettem Licht war auch eine Vergrösserung der durchgehenden Electricitätsmenge zu erwarten. Behufs Feststellung dieser Thatsache wurden in den secundären Kreis zwei Funkenstrecken hintereinander eingeschaltet und so aufgestellt, dass sie sich gegenseitig in einigen Centimetern Entfernung belichten konnten. Nun wurden die durchgehenden Electricitätsmengen gemessen, wenn einmal ein Glimmerblatt zwischen sie eingeschoben war, das andere mal nicht. Dabei zeigte sich im letzteren Fall anfänglich bei blank polirten Electroden eine Zunahme der durchgehenden Electricitätsmenge um 10 bis 12 Proc., die aber bei öfterer Wiederholung immer kleiner wurde und endlich ganz verschwand, entsprechend der zunehmenden Corrosion der Electrodenoberflächen. Da es also nicht möglich war, für eine längere Reihe constante Resultate zu erhalten, so wurde auf eingehendere Messungen verzichtet.

13. Ergebnisse.

Im Vorstehenden ist versucht worden, den Einfluss von Funkenstrecken in Luft von normalem Druck und Temperatur auf die Inductionsströme eines grossen Rühmkorff'schen Inductoriums genauer festzustellen. Es ergibt sich dabei auf das Deutlichste, dass dieselben keineswegs wie Leitungswiderstände wirken, sondern dass wahrscheinlich ein Theil der zuströmenden Electricitätsmengen an den Electroden zurückgeworfen wird; ihr Verhalten wäre also eher dem einer electromotorischen Gegenkraft, wie sie von Edlund zuerst behauptet worden ist, zu vergleichen, wobei dahingestellt bleiben muss, ob dieselbe auch im übrigen den bisher bekannten Formen electromotorischer Kräfte analoges Verhalten zeigt. Am grössten ist wohl die Aehnlichkeit mit der electromotorischen Kraft der Selbstinduction, da sie, wie diese, mit dem erzeugenden Strome auftritt und verschwindet.

Es ist ferner der bestimmte Nachweis geliefert, dass der Stoff der Electroden von Einfluss ist auf die Entladungsintensität, d. h. diejenige Intensität des Inductionsstromes, bei der die Entladung einsetzt und aufhört, und damit auf die durchgehende Electricitätsmenge.

Die Gleichung:

$$q = \frac{q_0 w_0 - B}{w_0 \left(1 + \frac{C}{q_0 w_0}\right)},$$

welche die Abhängigkeit der durch den Funken entladenen Electricitätsmenge q von dem Zeitintegral der electromotorischen Kraft der Inductionsströmung $q_0 w_0$ darstellt, enthält zwei Grössen B und C, die von $q_0 w_0$ nahezu unabhängig sind; die erstere B ist durch die Entladungsintensität bestimmt, von der mithin dasselbe gilt; die letztere C bestimmt das Verhältniss der Electricitätsmenge q zu der während der Dauer der Entladung an den Electroden zurückgeworfenen q_r, das im übrigen nur noch von $q_0 w_0$ abhängt, indem $q/q_r = q_0 w_0/C$; C ist unabhängig von der Entladungsintensität oder der Gestalt und dem Stoff der Electroden und allein durch die Dicke und wahrscheinlich die Natur der Gasschicht in der Funkenstrecke bedingt.

Würzburg, Phys. Inst., Sept. 1889.

IV. *Ueber die electromagnetische Wirkung der electrischen Convection; von F. Himstedt.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 8.)

Unter electrischer Convection versteht man nach Hrn. v. Helmholtz[1]) die Fortführung der Electricität durch Bewegung ihres ponderablen Trägers. Die Frage, ob durch die electrische Convection electromagnetische Wirkungen hervorgerufen werden können oder nicht, hat zuerst Hr. Rowland[2]) im Jahre 1876 durch Versuche zu entscheiden gesucht, und er hat diese Frage auf Grund seiner Versuche bejaht. Hr. Lecher[3]) hat im Jahre 1883 ganz ähnliche Versuche angestellt, wie Hr. Rowland, ist aber dabei zu dem entgegengesetzten Resultate gekommen, er hat keine electromagnetische Wirkung nachweisen können. Die Wichtigkeit der Frage fordert es entschieden, dass jede Ungewiss-

1) v. Helmholtz, Ber. d. Berl. Acad. 1876. p. 211.
2) Rowland, ibid. Ber. d. Berl. Acad. 1876. p. 211.
3) Lecher, Rep. d. Phys. **20**. p. 151. 1884.

heit in Betreff derselben beseitigt werde, und ich habe deshalb die Versuche wieder aufgenommen und glaube, jetzt in durchaus einwandsfreier Weise zeigen zu können, dass *durch die electrische Convection electromagnetische Wirkungen hervorgerufen werden können.* [1])

Weshalb Hr. Lecher eine solche Wirkung nicht hat beobachten können, vermag ich nicht aufzuklären, da Hr. Lecher über seine Versuche nur ganz kurz ohne Angabe von Einzelheiten berichtet hat. Der nächstliegende Gedanke ist natürlich der, dass seine Versuchsanordnung nicht empfindlich genug gewesen ist.

Hr. Rowland hat bei seinen Versuchen eine vergoldete Ebonitscheibe von 21,1 cm Durchmesser um eine verticale Axe in schnelle Rotation versetzt, bis zu 61 Umdrehungen in der Secunde. Die Scheibe konnte mittelst einer bis auf $^1/_3$ mm ihrem Rande genäherten Spitze aus einer grossen Batterie von Leydener Flaschen geladen werden und befand sich während der Rotation zwischen zwei ihr parallelen vergoldeten Glasscheiben, deren Belegungen zur Erde abgeleitet waren. Die electromagnetische Wirkung wurde mittelst Spiegel, Fernrohr und Scala an einem sehr gut astasirten Nadelpaare beobachtet, dessen Nadeln senkrecht zum Radius der rotirenden Scheibe, die eine möglichst dicht über der oberen Glasplatte, die zweite mehr als 18 cm darüber sich befanden. Das Nadelpaar war vollständig von einer zur Erde abgeleiteten metallischen Hülle umgeben. Wurde die Scheibe ohne Ladung in Rotation versetzt, so ergab sich eine Ablenkung der Nadeln infolge des sogenannten Rotationsmagnetismus, wurde dann die Scheibe geladen, so verursachte das eine weitere Ablenkung von 5 bis 7,5 Scalentheilen, und diese wechselte ihr Zeichen, wenn die electrische Ladung umgekehrt wurde, sodass ein Doppelausschlag von 10 bis 15 mm beobachtet werden konnte. Hr. Rowland hat auch versucht, die von der bewegten Electricität zu erwartende Ablenkung zu berechnen, und hat eine genügende Uebereinstim-

1) „Auch Hr. Röntgen hat, worauf ich erst nachträglich aufmerksam gemacht worden bin, die Rowland'schen Versuche nachgemacht und theilt Ber. d. Berl. Akad. 1885 p. 198 mit, dass er eine electromagnetische Wirkung der Convection beobachtet hat."

mung zwischen Rechnung und Beobachtung gefunden. Ich glaube indessen, dass diese Uebereinstimmung mehr eine zufällige ist. Hr. Rowland berechnet nämlich das Potential, bis zu welchem die rotirende Scheibe geladen ist, aus der Funkenlänge einer Maassflasche, welche vor und nach jedem Versuche aus der benutzten grossen Batterie geladen wurde, nach den von Sir W. Thomson[1]) hierüber angestellten Versuchen. Nun haben aber alle neueren Arbeiten[2]) über den Zusammenhang von Potential und Funkenlänge mit Ausnahme der Macfarlane's[3]) zu Werthen für das einer bestimmten Funkenlänge entsprechende Potential geführt, welche erheblich grösser sind, als die von W. Thomson gefundenen, mithin wird man schliessen dürfen, dass das von Hrn. Rowland seiner Rechnung zu Grunde gelegte Potential zu klein angenommen ist. Dass trotzdem sich eine gute Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ergeben hat, erklärt sich vielleicht dadurch, dass jener Fehler möglicher Weise durch einen anderen zum Theil compensirt ist, welcher mir bei der geschilderten Versuchsanordnung nicht ausgeschlossen zu sein scheint. Hr. Rowland ladet die Scheibe durch eine dieser genäherte Spitze und nimmt an, dass die Scheibe dadurch ganz auf das Potential der Spitze geladen wird. Bei den Versuchen, welche ich über diesen Punkt angestellt habe, fand ich stets die Scheibe auf niedrigerem Potential als die Spitze, mochte diese noch so fein sein, und zwar war der Unterschied, wie leicht erklärlich, procentisch umso grösser, je niedriger das zu messende Potential war, z. B. bei 1000 Volts oft bis 30 Proc., ja bis 40 Proc. Endlich wäre es denkbar, dass bei den Rowland'schen Versuchen noch eine andere mögliche Fehlerquelle unbeachtet geblieben wäre. Als ich meine Arbeit damit beginnen wollte, die Rowland'schen Versuche genau in ihrer Anordnung zu wiederholen, fand ich, dass die Ebonitscheibe

1) W. Thomson, Proc. Roy. S. 1860.

2) Baille, Ann. de chim. et de phys. **25.** p. 486. 1882; Liebig, Phil. Mag. (5) **24.** p. 106. 1888; Paschen, Wied. Ann. **37.** p. 69. 1889; Wolf, Wied. Ann. **37.** p. 306. 1889.

3) Macfarlane, Phil. Mag. (5) **10**. p. 389. 1880.

magnetisch war und auf das benutzte astatische Nadelpaar einen merklichen Einfluss ausübte. Dass dieser Einfluss nicht von Eisentheilchen herrührte, die bei der Bearbeitung hängen geblieben waren, konnte durch Abschaben mit Glas und längeres Liegenlassen in verdünnter Salzsäure nachgewiesen werden. Es zeigte sich bei der Gelegenheit, dass alles Hartgummi, das ich mir verschaffen konnte, magnetisch war, eine oft sehr beträchtliche Ablenkung des Nadelpaares bewirkte und sich zwischen den Polen eines kräftigen Electromagnets ausnahmlos axial stellte. Ich habe deshalb bei allen Versuchen nur Glasscheiben verwendet, bei denen keine magnetischen Wirkungen nachzuweisen waren.

Bei der Wiederholung der Rowland'schen Versuche war die Ablenkung der Magnete durch die in der Vergoldung, resp. Versilberung der rotirenden Scheibe erzeugten Inductionsströme besonders störend, da dieselbe bedeutend grösser war, als die zu beobachtende Wirkung der Convection, ja ihre Schwankungen infolge geringer Aenderungen in der Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe oft nahe von der gleichen Grösse waren, wie die zu beobachtende Ablenkung. Ich habe diese störenden Ablenkungen, resp. Schwankungen der Magnetnadeln fas vollkommen beseitigen können dadurch, dass ich die Glasscheibe nicht vergoldete, sondern matt schleifen liess und dann mit Graphit nur ganz dünn einrieb. Bei der grössten benutzten Geschwindigkeit, 120 Umdrehungen in der Secunde, betrug die gesammte Ablenkung durch Inductionsströme nicht über 10 Scalentheile, die Schwankungen höchstens 1—2 Scalentheile.

Die ersten Versuche wurden genau in der von Hrn. Rowland angegebenen Art und Weise angestellt. Zuerst wurde festgestellt, dass durch Electrisiren der ruhenden Scheibe auch nicht die geringste Ablenkung hervorgebracht wurde, darauf wurde die wieder entladene Scheibe in Rotation versetzt und die dadurch erzeugte Ablenkung des Magnets beobachtet, dann die Scheibe geladen und der Ausschlag bestimmt, der hierdurch hervorgerufen wurde, die Ladung commutirt und wieder abgelesen. Der grösste so bestimmte Doppelausschlag, der also beim Commutiren der electrischen Ladung auftrat, betrug bei 120 Umdr[illegible] Secunde

und einer Ladung der Scheibe auf ca. 15000 Volts 53 mm bei ca. 3 m Scalenabstand.

Es konnte mit diesem Apparate nachgewiesen werden: *1) Der Ausschlag erfolgt entsprechend der Ampère'schen Regel*, sein Zeichen wechselt sowohl, wenn das Zeichen der electrischen Ladung gewechselt wird, als auch wenn die Rotationsrichtung umgekehrt wird. *2) Die Grösse des Ausschlages ist direct proportional der Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheibe.* Dagegen gelang es mir zunächst bei dieser Versuchsanordnung nicht, eine Proportionalität zwischen Ausschlag und Dichte der electrischen Ladung, resp. Potential der geladenen Scheibe nachzuweisen. Die Versuche mit dem gleich zu beschreibenden Apparate haben dann gelehrt, dass der Grund hierfür zum Theil in dem schon erwähnten Umstande zu suchen ist, dass die Scheibe immer sich auf einem merklich geringeren Potentiale befindet, als die zur Ladung benutzte Spitze, und dass der Unterschied bei verschieden hohem Potentiale nicht procentisch der gleiche ist, zum Theil darin, dass jene Proportionalität für sehr hohe Potentiale, wie ich sie benutzt hatte, nicht mehr zu bestehen scheint. Ich komme auf den letzteren Punkt später zurück und will hier nur noch erwähnen, dass man mit Berücksichtigung der beiden erwähnten Punkte auch mit dem Rowland'schen Apparate die fragliche Proportionalität nachweisen kann.

Der Apparat, dessen ich mich bei allen weiteren Versuchen bedient habe, wird aus der Fig. 8, welche einen Verticalschnitt darstellt, leicht verständlich sein. S_1 und S_2 sind zwei matt geschliffene Glasscheiben von 20 cm Durchmesser, die um horizontale Axen in schnelle Rotation versetzt werden können. Die Scheiben sind am Rande und auf beiden Seiten bis zu 3 cm Entfernung vom Rande mit Graphit eingerieben (in der Figur durch stärkere Schraffirung angedeutet). Jede Scheibe befindet sich zwischen zwei fest aufgestellten Glasscheiben G_1 G_2, resp. G_3 G_4, welche auf den von den rotirenden Scheiben abgewendeten Flächen mit einer zur Erde abgeleiteten Stanniolbelegung versehen sind. Das astatische Nadelpaar ist vollkommen von einer zur Erde abgeleiteten, luftdicht schliessenden Metallhülle umgeben. Die Nadeln desselben sind in der Figur durch Punkte angedeutet,

und befindet sich die untere gerade unter der Graphitbelegung, die obere gerade über dem Rande der Scheiben.

Die Magnete sind aus 4 cm langen Stahldrahtstücken gefertigt und mit Schellack auf einem dünnen Glimmerblättchen befestigt. Die Schwingungsdauer des Paares betrug bei gleichgerichteten Magneten 1,6 Sec., bei entgegengesetzten nahezu 50 Sec. Bei dieser grossen Empfindlichkeit war jedoch die Ruhelage nicht constant genug zu sicheren Beobachtungen, und es wurde deshalb bei den Versuchen die Schwingungsdauer durch einen Richtmagnet auf 20 bis 30 Sec. herabgedrückt. Die Magnete waren bei dieser Schwingungsdauer noch sehr nahe aperiodisch gedämpft, sodass sie bei einer Ablenkung nur wenige Scalentheile über die neue Ruhelage hinausgingen und dann diese einnahmen. Es wurden stets nur definitive Einstellungen abgelesen, nicht Schwingungsbeobachtungen gemacht. Die Scheiben *S* konnten mittelst der Zug- und Druckschrauben *F* vertical gestellt werden und durch die Schrauben *K* dem Magnetsystem bis auf möglichst geringe Entfernung genähert werden. Die Axenlager *A* waren auf den Stützen drehbar, sodass die Scheiben genau in den Meridian gestellt werden konnten. Nachdem die nöthigen Einstellungen gemacht waren, wurden natürlich alle Klemmschrauben so fest angezogen, dass alle Theile durchaus fest miteinander verbunden waren. Die Bodenplatte der Stützen *L* war auf einen grossen Sandstein aufgekittet, der direct auf das Gewölbe des Gebäudes aufcementirt war. Das Magnetometer ruhte auf einer 12 cm dicken Sandsteinplatte, welche den ersterwähnten Sandstein nirgend berührte und in zwei je $^1/_2$ m dicke Eckwände des massiven Gebäudes eingemauert war. Ohne diese getrennte und feste Aufstellung wäre die Beobachtung gar nicht möglich gewesen, denn die Erschütterungen durch die schnelle Rotation der Scheiben waren viel bedeutender, als ich je vermuthet hatte.

Gegenüber der von Rowland benutzten Anordnung besitzt diese den Vorzug, einmal zwei Scheiben zu benutzen und dann jede Scheibe auf beide Magnete des astatischen Paares in demselben Sinne wirken zu lassen. Dem entsprechend waren die Ausschläge bedeutend grösser. Trotzdem

das Magnetsystem garnicht besonders empfindlich genommen war, wodurch erreicht war, dass die Ruhelage und die Einstellungen sehr constant waren, konnte ich bei 117 Umdrehungen in der Secunde und einer Ladung der Scheiben auf ca. 5000 Volts über 100 Scalentheile Ausschlag erhalten. Die Einrichtung lässt sich vollkommen vergleichen mit einem Galvanometer Wiedemann'scher Construction mit zwei Rollen und astatischem Nadelpaare.

Die Ladung der Scheiben erfolgte durch Schleifcontacte und, um ganz sicher zu gehen, dass mit dem Electrometer auch das Potential der Scheiben gemessen wurde, hatte jede Scheibe deren zwei, von welchen der eine zu der Batterie der Leydener Flaschen, der andere zum Electrometer führte, sodass also in der Leitung die Scheiben zwischen der Batterie und dem Electrometer sich befanden und wirklich einen Theil der Leitung ausmachten. Das Electrometer war ein solches Edelmann'scher Construction mit Cylinderquadranten und bifilarer Aufhängung, die Nadel war stets zur Erde abgeleitet, dieselbe war stark gedämpft durch ein in dichten Zickzackwindungen gebogenes Glasrohr, das in concentrirte Schwefelsäure tauchte.[1]) Das Electrometer wurde durch Vergleich mit einem absoluten Electrometer geaicht, und ergab sich mit vollkommen ausreichender Genauigkeit die Formel:

$$V = C\sqrt{\varphi},$$

wo C eine Constante, φ der auf Bogen reducirte Ausschlag am Electrometer. Die Batterie bestand aus elf grossen, parallel geschalteten Leydener Flaschen (40 cm hohe Belegung), die stets mit einer kleinen Influenzmaschine in Verbindung standen. Ein Commutator gestattete, abwechselnd die innere Belegung der Flaschen mit den rotirenden Scheiben und die äussere mit der Erde oder umgekehrt zu verbinden. Während ich selbst die Ablenkungen des astatischen Nadelpaares beobachtete, hatten Hr. Balser, später auch Hr. Passavant die Güte, das Electrometer zu beobachten, resp. durch vor-

1) Ich hatte anfangs ein Platinblech mit Platindraht benutzt und hatte hier mit den bekannten Nullpunktsänderungen zu kämpfen. Dieselben verschwanden fast vollkommen, als ich alle mit der Schwefelsäure in Berührung kommenden Theile aus Glas anfertigte.

sichtiges Drehen der Influenzmaschine dafür zu sorgen, dass der Ausschlag desselben constant blieb, was sich ohne Mühe bis auf 1 oder 2 Scalentheile leicht erreichen liess. Die Scheiben wurden in Rotation versetzt mittelst einer Schwungmaschine mit grossem Schwungrade (0,75 m Durchmesser) und zweimaliger Uebersetzung. An dem Schwungrade war eine Feder befestigt, und der Diener musste beim Drehen darauf achten, dass die Anschläge dieser Feder zusammenfielen mit den Schlägen einer Secundenuhr. Die Geschwindigkeit liess sich auf diese Weise bei dem benutzten grossen Schwungrade recht constant erhalten. Die Umdrehungszahl der Scheiben konnte durch Zählwerk direct bestimmt werden, und stimmten die gefundenen Zahlen mit den aus der Uebersetzung berechneten immer recht gut überein.

Es wurden mit dem Apparate zunächst die früher mit der Rowland'schen Anordnung gefundenen Resultate bestätigt und durch eine grosse Zahl gut übereinstimmender Versuche bewiesen: 1) Die Ablenkung des astatischen Nadelpaares wechselt ihr Zeichen sowohl bei der Umkehrung der Electrisirung als der Rotationsrichtung und erfolgt entsprechend der Ampère'schen Regel. 2) Der Ausschlag ist direct proportional der Rotationsgeschwindigkeit. Ich will einige Beobachtungen anführen, die zeigen mögen, welche Genauigkeit bei den Versuchen erreichbar war. Es möge n die Anzahl der Umdrehungen in der Secunde bezeichnen, und zwar +, wenn in der Richtung: Unten Süden, Oben Norden. V ist das Potential der Scheiben in Volts, α sind die Doppelausschläge auf Bögen reducirt.

$n = 74$; $V = 3800$:

n	+	−	+	−	+	−	+
α	62,5	61,0	61,5	61,0	62,5	62,0	60,0

$n = 117$; $V = 3800$:

n	+	−	+	−	+	−	+
α	98,0	98,5	96,0	97,0	97,0	96,5	95,5

$V = 4100$:

n	117	74	61	59	39
α	95,5	59,0	50,5	48,5	31,0
α/n	0,816	0,797	0,828	0,822	0,795

$V = 2060$:

n	117	74	61	59	39
α	49,0	30,0	24,5	24,0	17,0
α/n	0,419	0,405	0,400	0,401	0,436

Zu erwähnen ist noch, dass der erste und zweite Versuch und ebenso der dritte und vierte unter sich vergleichbar sind, dagegen nicht die ersten beiden mit den letzten beiden. Es mussten nämlich bei der schnellen Rotation die Axen sehr reichlich geölt werden, und liess es sich nicht vermeiden, dass Oeltröpfchen umhergespritzt wurden, die dann die Isolation beeinträchtigen. Es musste deshalb der Apparat täglich auseinander genommen, gereinigt und neu justirt werden.

Es konnte mit diesem Apparate nun weiter gezeigt werden: *Der Ausschlag am Magnetometer ist direct proportional der Dichte der electrischen Ladung* oder, wenn die Capacität des Apparates ungeändert bleibt, *direct proportional dem Potential, auf welches die Scheiben geladen werden.*

V	1030	2060	2520	3090	3560	3850	4110	5160	6180	7500	14000
α	22,5	26,5	57,0	68,5	77,5	87,5	89,5	97,0	96,5	96,5	95,0
V/α	45,8	44,3	44,2	45,1	45,9	44,0	45,9	53,2	64,0	77,6	147,4

Wie man sieht, ist V/α vollkommen constant bei Ladungen zwischen ca. 1000 und ca. 4000 Volts, bei 5000 ist der Ausschlag zwar noch grösser als bei 4000, aber nicht in dem geforderten Verhältniss, bei 6000 bis 14000 hat er gar nicht mehr zugenommen. Die gleichen Resultate haben alle meine Versuche ergeben. Die oberen Grenzen für das Potential, bis zu welchen Proportionalität zwischen Potential und Ausschlag stattfand, lagen stets zwischen ca. 3800 und ca. 4500 Volts. Nach unten war keine Grenze zu finden, doch konnte ich nicht gut unter 400 Volts hinabgehen, da hier bei den kleinen Ausschlägen die Resultate durch die Beobachtungsfehler zu sehr beinflusst wurden. Die Erscheinung war unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit und der Rotationsrichtung. Dieselbe trat unverändert ein, als ich die Scheiben versilberte, statt sie mit Graphit einzureiben. Es ist wohl selbstverständlich, dass ich mich überzeugt habe, dass die ruhenden Scheiben keine Wirkung auf die Magnete ausübten, gleichgültig, ob sie bis 400 oder bis 14000 Volts geladen wurden. Erwähnen muss ich aber, dass, wenn die Scheiben, sei es in Ruhe oder in Rotation, zu einem Potentiale von 14000 Volts geladen wurden, das Electrometer ein sehr schnelles Sinken des Potentials anzeigte. Oft schon in

einer Minute war das Potential auf ca. 4000 Volts gesunken und nahm von hier ganz allmählich ab, sodass bei den Versuchen mit Potentialen unter 4000 Volts ein langsames Drehen der Electrisirmaschine eigentlich nur nöthig war, wenn die Ladung commutirt wurde, während bei den hohen Potentialen ein fortwährendes Drehen erforderlich war, ein Beweis, dass im letzteren Falle die Isolation nicht mehr genügte, und ein stetes Entweichen der Electricität stattfand. Es liegt hiernach der Gedanke nahe, dass bei den höheren Potentialen die electrische Ladung nicht mehr an der Graphitschicht allein sich befindet, sondern sich über die ganze Glasscheibe vertheilt hat. In diesem Falle müsste aber, wie ein Blick auf die Figur sofort erkennen lässt, die Wirkung der auf der Graphitschicht befindlichen Electricität auf die untere Magnetnadel fast ganz aufgehoben werden durch diejenige electrische Ladung, welche sich auf der nicht eingeriebenen Glasscheibe angesammelt hätte. und es würde sich so leicht erklären, weshalb von einem bestimmten Werthe des Potentials an die Ablenkung der Magnetnadeln nicht mehr proportional dem Potentiale erfolgt. Um dies zu prüfen, bin ich wieder zu der Rowland'schen Anordnung mit einer horizontalen, um eine verticale Axe rotirenden Scheibe zurückgegangen. Hierbei ist die ganze Glasscheibe mit Graphit eingerieben, resp. versilbert, und die electrische Ladung kann sich nicht auf Theile des rotirenden Apparates verbreiten, die eine schädliche Wirkung ausüben könnten. Die Resultate waren aber genau die gleichen. Auch hier Proportionalität zwischen Ausschlag und Potential, solange letzteres nicht über 4000 Volts beträgt, darüber hinaus nicht mehr. Ich sehe keine andere Möglichkeit, die Erscheinung zu erklären, als anzunehmen, dass sich die Scheiben nur bis zu einem bestimmten Potentiale so laden lassen, dass die electrische Ladung, um mich so auszudrücken, an dem ponderabelen Träger der Art haftet, dass sie mit ihm sich bewegt, dass aber bei höheren Spannungen ein Theil der Ladung gar nicht mehr mit dem Träger rotirt. Wenn die electrische Ladung, an der Scheibe haftend, mit dieser rotirt, so wird dabei eine Arbeit geleistet, wie dies ja aus der beobachteten electromagnetischen Wirkung hervorgeht; man könnte sich

nun vorstellen, dass bei höheren Potentialen die Abstossungskräfte so gross werden, dass ein Theil der Electricität nicht mehr fest genug haftet, um jene Arbeit leisten zu können, vielmehr dann, abgesehen von der Zerstreuung, im Raume fest bleibt und die Scheibe durch sich hindurch rotiren lässt. Versuche, bei denen auf den Scheiben mit Graphit radiale Streifen eingerieben waren, die sich untereinander nicht berührten, ergaben genau dieselben Resultate, doch lässt sich hieraus keine weitere Schlussfolgerung ziehen, denn es zeigte sich, dass die Glasoberfläche, auch wenn gefirnisst, bei den höheren Potentialen nicht mehr genügend isolirte, sodass ein solcher Graphitstreifen sich schon als geladen erwies, wenn er noch gar nicht mit der Zuleitung in Berührung war, diese vielmehr erst auf dem vorhergehenden Streifen auflag.

Ich glaube, durch die verschiedenen im Vorhergehenden beschriebenen Versuche den Beweis erbracht zu haben, dass durch die electrische Convection electromagnetische Wirkungen hervorgebracht werden können. Es lässt sich mit dem beschriebenen Apparate aber noch ein Versuch anstellen, der diese Thatsache besonders deutlich erkennen lässt. Ich habe schon erwähnt, dass sich der Apparat mit einem Galvanometer mit zwei Rollen vergleichen lässt. Der betreffende Versuch besteht dann darin, die Ablenkung jeder Rolle allein, dann die der hinter einander und endlich die der gegen einander geschalteten Rollen zu bestimmen und letztere beiden mit den aus den beiden ersten berechneten zu vergleichen. Zu dem Zweck werden beide Scheiben geladen und man bestimmt zuerst die Ablenkung, welche der Magnet erfährt, wenn nur eine, Nr. I, rotirt, ebenso wenn Nr. II allein rotirt, dann lässt man beide in derselben Richtung und endlich beide gleichzeitig, aber die eine in dieser, die andere in der entgegengesetzten Richtung rotiren. Derartige Versuche habe ich bei verschieden starken Ladungen und bei verschieden grossen Rotationsgeschwindigkeiten ausgeführt. Im Folgenden gebe ich die Resultate zweier derartigen Versuche:

Scheibe	Nr. I	Nr. II	Nr. I + II	Nr. I — II
a	27,8	22,2	47,0 beob., 50,0 ber.	3,5 beob., 5,6 ber.

Scheibe	Nr. I	Nr. II	Nr. I + II	Nr. I — II
α	35,1	20,1	56,7 beob., 55,2 ber.	14,0 beob., 15,0 ber.

Wenn man bedenkt, dass die Versuche Nr. I + II und Nr. I — II sich nur dadurch unterscheiden, dass das erste mal beide Scheiben in derselben, das zweite mal in einander entgegengesetzten Richtungen rotirten, im übrigen aber alle Versuchsbedingungen genau die gleichen waren, so sehe ich keinen Einwand, den man gegen die Beweiskräftigkeit dieser Versuche erheben könnte.

Giessen, Sept. 1889.

Nachtrag. — Nachdem die vorstehende Arbeit vollständig abgeschlossen und zum grössten Theil schon niedergeschrieben war, habe ich Kenntniss erhalten von einer neuen Arbeit des Hrn. Rowland, welche sich mit demselben Gegenstande beschäftigt. Hr. Rowland ist bei der Construction seines Apparates vor allem darauf bedacht gewesen, denselben so einzurichten, dass sich die zu erwartende electromagnetische Wirkung berechnen lässt. Ich habe im Interesse einer grösseren Empfindlichkeit hierauf verzichtet, dafür aber bei den grösseren Ausschlägen (bis zu 100 mm, während Hr. Rowland nur solche bis 15 mm erhält) die Möglichkeit gehabt, die Versuchsbedingungen innerhalb ziemlich weiter Grenzen zu variiren (Ladung der Scheiben von 400 bis 14000 Volts, Umdrehungsgeschwindigkeit von 40 bis 120 Umdrehungen in der Secunde), während Hr. Rowland immer nahe die gleiche Ladung und Geschwindigkeit benutzt hat. Ich glaube, dass sich deshalb unsere Versuche sehr gut ergänzen und um so sicherer die Thatsache feststellen, dass durch die electrische Convection electromagnetische Wirkungen hervorgerufen werden können.

Besonders erwähnenswerth erscheint mir der Umstand, dass Hr. Rowland seine Scheiben zu Potentialen von ca. 6000 Volts geladen hat, also über die Grenze hinaus, bis zu welcher ich bei meinem Apparate eine Proportionalität zwischen dem Ausschlage des Magnets und dom Potentiale der Scheiben habe nachweisen können. Vgl. p. 568. Allerdings ist zu beachten, dass bei mir die Scheiben den zur Erde abgeleitet

Glasplatten G der Figur bedeutend näher standen als bei ihm, und deshalb die Dichte der electrischen Ladung bei meinen Versuchen grösser gewesen sein wird, als bei den seinigen, sodass über diesen Punkt aus der Vergleichung der Versuche sich nichts ersehen lässt. Schwierigkeiten hat Hr. Rowland bei den hohen Potentialen auch gehabt und deshalb die rotirenden Scheiben immer zur Erde abgeleitet und die gegenüberstehenden Glasplatten geladen. Mein Apparat gestattet diese Versuchsanordnung leider nicht, sodass ich nicht habe prüfen können, ob dies von Einfluss auf den erwähnten Punkt ist. Wahrscheinlich ist es wohl nicht.

Hr. Rowland hat bei + Rotation stets grössere Ausschläge erhalten, als bei — Rotation. Ich hatte in meinen Versuchen nie derartiges beobachtet, da ich aber nur bei den Versuchen, welche die Proportionalität zwischen Umdrehungsgeschwindigkeit und electromagnetischer Wirkung zeigen sollten, die Zahl der Umdrehungen direct bestimmt, bei den übrigen dieselbe nur aus der Uebersetzungszahl berechnet hatte, so habe ich nachträglich noch einige Versuche über diesen Gegenstand angestellt und theile deren Resultate hier mit. Es bezeichnet n die Anzahl der Umdrehungen in der Secunde, + wenn in der Richtung: Unten Süden, Oben Norden. Mit α ist der auf Bogen reducirte Doppelausschlag des Magnetsystems in Millimetern bezeichnet. Jedes α ist das Mittel aus sieben hintereinander angestellten Ablesungen. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass die Scheiben abwechselnd in + und — Richtung gedreht wurden.

1. Versuch.

n	+61	−62	+62	−62	+63	−61	+61
α	+37,0	−36,9	+36,5	−36,2	+37,0	−36,5	+36,0
α/n	0,606	0,595	0,589	0,584	0,587	0,600	0,590

2. Versuch.

n	+115	−114	+113	−114	+114	−112	+113
α	+70,2	−69,0	+69,0	−68,5	+68,8	−68,0	+68,2
n/α	0,610	0,605	0,611	0,601	0,603	0,607	0,604

3. Versuch.

n	+62	−62	+63	−62	+62	−64	+62
α	+40,1	−40,5	+40,2	−40,4	+41,0	−42,0	+40,8
α/n	0,647	0,653	0,638	0,652	0,661	0,656	0,658

4. Versuch.

n	+112	−113	+114	−113	+114	−114	+114
α	+72,1	−73,0	+76,3	−74,2	+75,2	−75,5	+76,2
α/n	0,644	0,646	0,669	0,656	0,660	0,662	0,668

Zwischen dem 2. und 3. Versuche wurde der Apparat auseinander genommen und gereinigt. Ich glaube nicht, dass diese Versuche irgend einen Unterschied in der Wirkung der + und − Umdrehung erkennen lassen. Bildet man für jeden Versuch die Mittel aus den bei + Drehung erhaltenen α/n und ebenso aus den bei − Drehung erhaltenen, so zeigt sich zwischen den beiden die denkbar beste Uebereinstimmung.

1. Versuch.	2. Versuch.	3. Versuch.	4. Versuch.
$+\ \alpha/n = 0,593$	$+\ \alpha/n = 0,607$	$+\ \alpha/n = 0,651$	$+\ \alpha/n = 0,660$
$-\ \alpha/n = 0,593$	$-\ \alpha/n = 0,605$	$-\ \alpha/n = 0,654$	$-\ \alpha/n = 0,655.$

Giessen, October 1889.

V. *Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper; von W. Voigt.*

Die merkwürdige Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Medien, welche Poisson theoretisch abgeleitet hat, indem er die elastischen Körper aus discreten Molecülen bestehend annahm, ist vielfach mit dem Experiment verglichen worden und in der Mehrzahl der Fälle der Wirklichkeit nicht entsprechend gefunden; ja, beachtet man, dass die wenigen Körper, für welche sie durch die Beobachtung annähernd bestätigt ist, ausnahmslos nicht darauf geprüft sind, ob sie die Voraussetzung der Theorie erfüllen und wirklich isotrop sind, so wird man sagen müssen, dass die Poisson'sche Relation für keinen Körper mit Sicherheit erwiesen, für einige aber mit Sicherheit widerlegt ist.

Das analoge Resultat, [illegible] aus meinen Untersuchungen der Elasti[illegible]per für diese

ergeben hat, drängt mit Nothwendigkeit dazu, die Molecüle der Krystalle als mit einer gewissen Polarität behaftet und demnach aufeinander mit Kräften wirkend zu denken, welche nicht Functionen nur der gegenseitigen Entfernung, sondern auch der Richtung ihrer Verbindungslinie gegen gewisse in den Molecülen feste Richtungen sind.

Es liegt nahe, dieselbe Annahme auf isotrope Medien zu übertragen; aber man erkennt leicht, dass dieselbe nicht im Stande ist, den Widerspruch zwischen Theorie und Beobachtung zu heben, falls man, wie gebräuchlich, in isotropen Körpern die Molecüle in allen möglichen gegenseitigen Orientirungen befindlich annimmt, sodass keine Richtung und Lage vor der anderen bevorzugt ist. Denn bei der Berechnung der Componentensummen, welche in der Elasticitätstheorie vorgenommen wird, verschwindet dann jeder Einfluss der Polarität auf das Resultat, und es ergibt sich wiederum die Poisson'sche Relation zwischen den Elasticitätsconstanten.

Nun zeigt aber eine überaus grosse Anzahl sogenannter isotroper Körper eine Structur, welche mit der oben auseinandergesetzten Annahme nicht übereinstimmt und daher geeignet scheint, die Erklärung der Beobachtung zu liefern.

Alle Metalle, alle dichten Gesteine bestehen aus mehr oder weniger kleinen Krystallindividuen, welche in den verschiedensten Orientirungen aneinandergefügt sind, und wir haben, nachdem selbst an Glas Spuren krystallinischer Structur nachgewiesen sind, alle Ursache, dieselbe als die Regel anzusehen.

Dies ist in der That auch einleuchtend. Denn da wir kein Mittel haben, auf einzelne Molecüle direct einzuwirken, so ist es plausibel und entspricht der directen Beobachtung, dass jede sogenannte Störung der Krystallisation z. B. durch Umrühren der Mutterlauge, erst wirksam wird auf krystallinische Theilchen, zu denen sich bereits eine sehr grosse Anzahl von Molecülen zusammengefunden hat.

Körper, welche aus kleinen, in allen möglichen Orientirungen zusammengefügten Krystallfragmenten bestehen, wollen wir weiterhin als quasi-isotrope bezeichnen. Sind

die krystallinischen Individuen gross gegen die Wirkungssphäre der Molecularkräfte — und dies ist stets der Fall, wenn unsere optischen Hülfsmittel die Krystallindividuen noch sichtbar machen, — aber klein gegen die gesammte Ausdehnung des Körpers, und sind ihre Zwischenräume klein gegen die Wirkungssphäre der Molecularkräfte, so lassen sich die Elasticitätsconstanten des aus ihnen gebildeten quasiisotropen Körpers aus denjenigen des homogenen Krystalles berechnen.[1])

Die elastischen Drucke gegen ein Flächenelement sind nämlich nach der molecularen Theorie definirt durch die Summen der Componenten, welche alle auf der einen Seite der Fläche liegenden Molecüle auf die an der anderen befindlichen ausüben. Liegen nun in einem dichten Körper dem Flächenelement Krystallfragmente in allen möglichen Orientirungen an, so müssen in ihm die Druckcomponenten durch die Mittelwerthe derjenigen gegeben sein, die für den regelmässigen Krystall aus derselben Substanz bei allen möglichen Orientirungen des Flächenelementes gegen den Krystall stattfinden. Führt man die Berechnung aus, so erhält man die gewöhnlichen Formen der Druckcomponenten in isotropen Körpern, aber ihre Coëfficienten, d. h. die Elasticitätsconstanten des isotropen Körpers, sind durch die Elasticitätsconstanten des Krystalles gleicher Substanz ausgedrückt.

Die Berechnung knüpfen wir am bequemsten an das Potential F der elastischen Kräfte an, welches für ein Hauptaxensystem X, Y, Z definirt sein mag durch:

$$(1) \qquad - X_x = \frac{\partial F}{\partial x_x}, \quad - X_y = - Y_x = \frac{\partial F}{\partial x_y} \text{ u. s. f.}$$

und eine homogene Function zweiten Grades der sechs Deformationsgrössen $x_x, y_y \ldots$ ist, welche im allgemeinsten Falle eines triklinen Krystalles 21 unabhängige Constanten, die Hauptelasticitätsconstanten des Krystalls, enthält.

Setzen wir zur Abkürzung:

$$x_x = x_1, \; y_y = x_2, \; z_z = x_3, \; y_z = x_4, \; z_x = x_5, \; x_y = x_6.$$

1) Die folgende Berechnung habe ich ähnlich bereits in dem 34. Bande der Abhandlungen der Kgl. Ges. der Wiss. zu Göttingen von 1887 p. 48 u. f. mitgetheilt.

so können wir schreiben:

$$2\,F = \sum_m \sum_n c_{mn}\, x_m\, x_n, \tag{2}$$

die Summen von 1 bis 6 genommen.

Nun sei ein zweites Coordinatensystem Ξ, H, Z in seiner Lage gegen *X*, *Y*, *Z* gegeben durch die Beziehungen:

$$\begin{array}{ll} x = \xi\alpha_1 + \eta\beta_1 + \zeta\gamma_1, & \xi = x\alpha_1 + y\alpha_2 + z\alpha_3, \\ y = \xi\alpha_2 + \eta\beta_2 + \zeta\gamma_2, & \eta = x\beta_1 + y\beta_2 + z\beta_3, \\ z = \xi\alpha_3 + \eta\beta_3 + \zeta\gamma_3, & \zeta = x\gamma_1 + y\gamma_2 + z\gamma_3, \end{array} \tag{3}$$

und es seien die auf dasselbe bezogenen Deformationsgrössen abgekürzt wie folgt:

$$\xi_\xi = \xi_1,\ \eta_\eta = \xi_2,\ \zeta_\zeta = \xi_3,\quad \eta_\zeta = \xi_4,\ \zeta_\xi = \xi_5,\ \xi_\eta = \xi_6;$$

dann muss sich in denselben schreiben:

$$2\,F = \sum_\mu \sum_\nu \gamma_{\mu\nu}\, \xi_\mu\, \xi_\nu, \tag{4}$$

die Summe ebenfalls von 1 bis 6 genommen. Darin sind die $\gamma_{\mu\nu}$ die „abgeleiteten Elasticitätsconstanten" der Substanz für das System Ξ, H, Z.

Die Form (4) des Potentials muss mittelst der Gleichungen (3) aus (2) hervorgehen. Aus (3) erhalten wir zunächst:

$$\left\{\begin{array}{ll} x_1 = \alpha_1^2\xi_1 + \beta_1^2\xi_2 + \gamma_1^2\xi_3 + \beta_1\gamma_1\xi_4 + \gamma_1\alpha_1\xi_5 + \alpha_1\beta_1\xi_6 & = \sum_\nu \delta_{1\nu}\,\xi_\nu, \\ x_2 = \alpha_2^2\xi_1 + \beta_2^2\xi_2 + \gamma_2^2\xi_3 + \beta_2\gamma_2\xi_4 + \gamma_2\alpha_2\xi_5 + \alpha_2\beta_2\xi_6 & = \sum_\nu \delta_{2\nu}\,\xi_\nu, \\ x_3 = \alpha_3^2\xi_1 + \beta_3^2\xi_2 + \gamma_3^2\xi_3 + \beta_3\gamma_3\xi_4 + \gamma_3\alpha_3\xi_5 + \alpha_3\beta_3\xi^9 & = \sum_\nu \delta_{3\nu}\,\xi_\nu, \\ x_4 \quad 2\alpha_2\alpha_3\xi_1 + 2\beta_2\beta_3\xi_2 + 2\gamma_2\gamma_3\xi_3 + (\beta_2\gamma_3 + \gamma_2\beta_3)\xi_4 & \\ \qquad + (\gamma_2\alpha_3 + \alpha_2\gamma_3)\xi_5 + (\alpha_2\beta_3 + \beta_2\alpha_3)\xi_6 & = \sum_\nu \delta_{4\nu}\,\xi_\nu, \\ x_5 = 2\alpha_3\alpha_1\xi_1 + 2\beta_3\beta_1\xi_2 + 2\gamma_3\gamma_1\xi_3 + (\beta_3\gamma_1 + \gamma_3\beta_1)\xi_4 & \\ \qquad + (\gamma_3\alpha_1 + \alpha_3\gamma_1)\xi_5 + (\alpha_3\beta_1 + \beta_3\alpha_1)\xi_6 & = \sum_\nu \delta_{5\nu}\,\xi_\nu, \\ x_6 = 2\alpha_1\alpha_2\xi_1 + 2\beta_1\beta_2\xi_2 + 2\gamma_1\gamma_2\xi_3 + (\beta_1\gamma_2 + \gamma_1\beta_2)\xi_4 & \\ \qquad + (\gamma_1\alpha_2 + \alpha_1\gamma_2)\xi_5 + (\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2)\xi_6 & = \sum_\nu \delta_{6\nu}\,\xi_\nu. \end{array}\right. \tag{5}$$

Diese Formeln fassen wir kurz zusammen in:

$$x_n = \sum_\nu \delta_{n\nu}\,\xi_\nu.$$

Setzen wir diese Relation in (2) ein, so findet sich:

$$2F = \sum_m \sum_n c_{mn} \sum_\nu \delta_{n\nu} \xi_\nu \sum_\mu \delta_{m\mu} \xi_\mu$$

$$= \sum_\mu \sum_\nu \xi_\mu \xi_\nu \sum_m \sum_n c_{mn} \delta_{m\mu} \delta_{n\nu},$$

woraus die Vergleichung mit (4) folgt:

$$\gamma_{\mu\nu} = \sum_m \sum_n c_{mn} \delta_{m\mu} \delta_{n\nu}. \tag{6}$$

Die $\gamma_{\mu\nu}$ sind von der Lage des Coordinatensystems $\Xi, \mathrm{H}, \mathrm{Z}$ abhängig; bilden wir für ein jedes $\gamma_{\mu\nu}$ den Mittelwerth, der $(\gamma_{\mu\nu})$ heissen mag, für alle möglichen Lagen des $\Xi, \mathrm{H}, \mathrm{Z}$-Systems, so stellen diese nach dem oben Gesagten diejenigen Coëfficienten dar, mit welchen multiplicirt die Producte $\xi_\mu \xi_\nu$ oder $x_\mu x_\nu$ in der Form des Potentiales (F) für quasi-isotrope Medien auftreten.

Nach Symmetrieverhältnissen können in (F) nur die Coëfficienten von $\xi_1^2 \ldots, \xi_6^2$ und von $2\xi_2\xi_3$, $2\xi_3\xi_1$, $2\xi_1\xi_2$ von Null verschieden sein, und müssen zwischen diesen die Beziehungen gelten:

$$\begin{gathered}(\gamma_{11}) = (\gamma_{22}) = (\gamma_{33}) = A, \; (\gamma_{23}) = (\gamma_{31}) = (\gamma_{12}) = B, \\ (\gamma_{44}) = (\gamma_{55}) = (\gamma_{66}) = C,\end{gathered} \tag{7}$$

in denen A, B, C neue Bezeichnungen für die Elasticitätsconstanten des quasi-isotropen Mediums sind.

Die Aufgabe der Bestimmung aller $(\gamma_{\mu\nu})$ reducirt sich so auf die Berechnung von nur drei der Vorstehenden; wir beginnen mit (γ_{11}).

Nach (4) und (5) erhält man zunächst:

$$\begin{aligned}\gamma_{11} = c_{11}\alpha_1^4 &+ 2c_{12}\alpha_1^2\alpha_2^2 + 2c_{13}\alpha_1^2\alpha_2^2 + 2c_{14}\alpha_1^2\alpha_2\alpha_3 + 2c_{15}\alpha_1^2\alpha_3\alpha_1 + 2c_{16}\alpha_1^2\alpha_1\alpha_2 \\ &+ 2c_{22}\alpha_2^4 + 2c_{23}\alpha_2^2\alpha_3^2 + 2c_{24}\alpha_2^2\alpha_2\alpha_3 + 2c_{25}\alpha_2^2\alpha_3\alpha_1 + 2c_{26}\alpha_2^2\alpha_1\alpha_2 \\ &+ c_{33}\alpha_3^4 + 2c_{34}\alpha_3^2\alpha_2\alpha_3 + 2c_{35}\alpha_3^2\alpha_3\alpha_1 + 2c_{36}\alpha_3^2\alpha_1\alpha_2 \\ &+ 4c_{44}\alpha_2^2\alpha_3^2 + 8c_{45}\alpha_2\alpha_3\alpha_3\alpha_1 + 8c_{46}\alpha_2\alpha_3\alpha_1\alpha_2 \\ &+ 4c_{55}\alpha_3^2\alpha_1^2 + 8c_{56}\alpha_3\alpha_1\alpha_1\alpha_2 \\ &+ 4c_{66}\alpha_1^2\alpha_2^2.\end{aligned}$$

Es ist klar, dass bei der Bildung des Mittelwerthes (γ_{11}) hierin alle Glieder verschwinden müssen, die eine ungerade Potenz eines der α_h enthalten; schreiben wir diese Glieder nicht aus, so ist kürzer:

$$(8)\begin{cases} \gamma_{11} = (c_{11}\alpha_1^4 + c_{22}\alpha_2^4 + c_{33}\alpha_3^4) \\ +2\left((c_{23}+2c_{44})\alpha_2^2\alpha_3^2 + (c_{31}+2c_{55})\alpha_3^2\alpha_1^2 + (c_{12}+2c_{66})\alpha_1^2\alpha_2^2\right) + \cdots \end{cases}$$

Deutet man in γ_{12} und γ_{44} ebenfalls die Glieder, welche beim Bilden des Mittelwerthes verschwinden, nur an, so schreiben sich diese Grössen:

$$(9)\begin{cases} \gamma_{12} = (c_{11}\alpha_1^2\beta_1^2 + c_{22}\alpha_2^2\beta_2^2 + c_{33}\alpha_3^2\beta_3^2) \\ + 4(c_{44}\alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3 + c_{55}\alpha_3\alpha_1\beta_3\beta_1 + c_{66}\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2) \\ + \left(c_{23}(\alpha_2^2\beta_3^2 + \alpha_3^2\beta_2^2) + c_{31}(\alpha_3^2\beta_1^2 + \alpha_1^2\beta_3^2) + c_{12}(\alpha_1^2\beta_2^2 + \alpha_2^2\beta_1^2)\right) + \cdots \end{cases}$$

$$(10)\begin{cases} \gamma_{44} = (c_{11}\beta_1^2\gamma_1^2 + c_{22}\beta_2^2\gamma_2^2 + c_{33}\beta_3^2\gamma_3^2) \\ + \left(c_{44}(\beta_2\gamma_3+\beta_3\gamma_2)^2 + c_{55}(\beta_3\gamma_1+\beta_1\gamma_3)^2 + c_{66}(\beta_1\gamma_2+\beta_2\gamma_1)^2\right) \\ + 2(c_{23}\beta_2\gamma_2\beta_3\gamma_3 + c_{31}\beta_3\gamma_3\beta_1\gamma_1 + c_{12}\beta_1\gamma_1\beta_2\gamma_2) + \cdots \end{cases}$$

Die Bestimmung der drei Mittelwerthe (γ_{11}), (γ_{12}), (γ_{44}) kommt sonach heraus auf die Berechnung der fünf durch Klammern als solche bezeichneten Mittelwerthe:

$$(\gamma_h^4),\ (\gamma_h^2\gamma_k^2),\ (\gamma_h^2\beta_h^2),\ (\gamma_h^2\beta_k^2),\ (\gamma_h\beta_h\gamma_k\beta_k),$$

worin h und k beliebige, aber verschiedene der Zahlen 1, 2, 3, sind; denn nach Symmetrie fallen alle in (γ_{11}), (γ_{12}), (γ_{44}) vorkommenden Glieder mit einem dieser fünf zusammen.

Wir setzen in gebräuchlicher Weise:

$$(11)\begin{cases} \alpha_1 = -\cos\varphi\cos f\cos\vartheta - \sin\varphi\sin f, \\ \beta_1 = -\sin\varphi\cos f\cos\vartheta + \cos\varphi\sin f, \\ \gamma_1 = +\cos f\sin\vartheta, \\ \alpha_2 = -\cos\varphi\sin f\cos\vartheta + \sin\varphi\cos f, \\ \beta_2 = -\sin\varphi\sin f\cos\vartheta - \cos\varphi\cos f, \\ \gamma_2 = +\sin f\sin\vartheta, \\ \alpha_3 = +\cos\varphi\sin\vartheta, \quad \beta_3 = +\sin\varphi\sin\vartheta, \quad \gamma_3 = +\cos\vartheta, \end{cases}$$

worin ϑ den Winkel zwischen der Z- und Z-Axe, φ den Winkel zwischen der $Z\Xi$- und ZZ-Ebene, f den Winkel zwischen der ZX- und ZZ-Ebene bezeichnet, und berechnen speciell die fünf Mittelwerthe:

$$(\gamma_3^4),\ (\gamma_2^2\gamma_3^2),\ (\gamma_3^2\beta_3^2),\ (\gamma_2^2\beta_3^2),\ (\gamma_3\gamma_2\beta_3\beta_2).$$

Die ersten beiden sind von den Richtungscosinus nur der Z-Axe zu nehmen, sie finden sich also durch Summation über eine Kugelfläche und Division mit 4π. Es wird demgemäss:

$$(12)\begin{cases}(\gamma_3{}^4)=\frac{1}{4\pi}\int\limits_0^{2\pi}df\int\limits_0^{\pi}d\vartheta\,\sin\vartheta\,\cos^4\vartheta=\frac{1}{5},\\[2ex](\gamma_2{}^2\gamma_3{}^2)=\frac{1}{4\pi}\int\limits_0^{2\pi}df\,\sin^2 f\int\limits_0^{\pi}d\vartheta\,\sin^3\vartheta\,\cos^2\vartheta=\frac{1}{15}.\end{cases}$$

Für die Berechnung der übrigen drei Werthe soll der Z- und H-Axe jede mögliche Lage gegeben werden; dies geschieht, indem die H- um die Z-Axe gedreht und zugleich die Z-Axe in alle Lagen gegen das XYZ-System gebracht wird; der dabei anzubringende Nenner ist $8\pi^2$. Es findet sich so:

$$(13)\begin{cases}(\gamma_3{}^2\beta_3{}^2)=\frac{1}{8\pi^2}\int\limits_0^{2\pi}df\int\limits_0^{2\pi}d\varphi\,\sin^2\varphi\int\limits_0^{\pi}d\vartheta\,\sin^3\vartheta\,\cos^2\vartheta=\frac{1}{15}\\[2ex](\gamma_2{}^2\beta_3{}^2)=\frac{1}{8\pi^2}\int\limits_0^{2\pi}df\,\sin^2 f\int\limits_0^{2\pi}d\varphi\,\sin^2\varphi\int\limits_0^{\pi}d\vartheta\,\sin^3\vartheta=\frac{2}{15}\\[2ex](\gamma_2\gamma_3\beta_2\beta_3)=\frac{-1}{8\pi^2}\Big[\int\limits_0^{2\pi}df\,\sin^2 f\int\limits_0^{2\pi}d\varphi\,\sin^2\varphi\int\limits_0^{\pi}d\vartheta\,\sin^3\vartheta\,\cos^2\vartheta\\[2ex]\quad+\int\limits_0^{2\pi}df\sin f\cos f\int\limits_0^{2\pi}d\varphi\,\sin\varphi\,\cos\varphi\int\limits_0^{\pi}d\vartheta\,\sin^3\vartheta\,\cos\vartheta\Big]=-\frac{1}{30}.\end{cases}$$

Mit diesen Werthen sind die A, B, C in den Formeln (7) zu berechnen.

Setzt man kurz

$$(14)\quad c_{11}+c_{22}+c_{33}=3\mathrm{A},\quad c_{23}+c_{31}+c_{12}=3\mathrm{B},\quad c_{44}+c_{55}+c_{66}=3\Gamma,$$

so erhält man leicht:

$$(15)\begin{cases}A=\frac{1}{5}(3\mathrm{A}+2\mathrm{B}+4\Gamma),\\ B=\frac{1}{5}(\mathrm{A}+4\mathrm{B}-2\Gamma),\\ C=\frac{1}{5}(\mathrm{A}-\mathrm{B}+3\Gamma).\end{cases}$$

Zu diesen Endformeln machen wir nun eine Reihe von Bemerkungen.

1) Welches auch immer die Werthe der c_{hk} seien, stets findet zwischen A, B und C die Beziehung statt:

$$C=\frac{A-B}{2};$$

sie ist dieselbe, welche jede — moleculare oder dynamische — Theorie für isotrope Medien ergibt, und unser Resultat ist darin mit jenen in Uebereinstimmung.

2) Für den Fall, dass die Molecüle des betrachteten Krystalls keine Polarität besitzen, finden zwischen seinen Constanten in Formel (14) die Beziehungen statt:

$$c_{44} = c_{23}, \quad c_{55} = c_{31}, \quad c_{66} = c_{12},$$

infolge dessen wird: $\quad B = \Gamma,$

und daher $\quad B = C \quad$ und $\quad A = 3\,B.$

Es wird also in diesem Falle die Poisson'sche Relation erfüllt, wenn auch der isotrope Körper aus kleinen Krystallindividuen zusammengesetzt, also wie wir sagen, quasi-isotrop ist.

3) Besitzen aber die Molecüle Polaritäten, so sind, wie ich gezeigt habe,[1] c_{44} und c_{23}, c_{55} und c_{31}, c_{66} und c_{12} voneinander verschieden, und die Poisson'sche Relation hat keine Gültigkeit.

Für isotrope Körper, welche aus Krystallindividuen bestehen, die gross sind gegen die Wirkungssphäre der Molecularkräfte, aber klein gegen die ganzen Körper, und deren Molecüle polare Wirkungen aufeinander ausüben, besteht kein constantes Zahlenverhältniss zwischen den beiden Elasticitätsconstanten.

Dies Resultat scheint mir eine viel umstrittene Frage sehr einfach zu erledigen.

Es ist nicht unnütz, darauf hinzuweisen, weshalb es einen Unterschied macht, ob man die polarwirkenden Molecüle einzeln oder zu kleinen krystallinischen Individuen verbunden in den quasi-isotropen Körpern vorhanden denkt.

Im ersteren Falle kommen längs des betrachteten Flächenelementes alle möglichen gegenseitigen Lagen von Molecülen vor, infolge dessen verschwindet bei der Bildung des Mittelwerthes jeder Einfluss der Polarität und man gelangt zu den alten Poisson'schen Resultaten; im letzteren Falle kommen nur diejenigen gegenseitigen Lagen vor, welche die Molecüle innerhalb des regelmässigen Krystalles besitzen, und infolge dessen macht die Eigenschaft der Polarität sich auch noch in dem Mittelwerth geltend.

1) W. Voigt, Abh. der Gött. Ges. d. Wiss. **34.** p. 29. 1887.

Das erhaltene Resultat setzt voraus, dass die Krystallindividuen in dem quasi-isotropen Körper gross sind gegen die Molecularwirkungssphäre, und repräsentiren somit den einen extremen Fall, der andere, dass sie sich auf einzelne Molecüle reduciren, ist durch die Poisson'sche Relation charakterisirt; ist die Molecularwirkungssphäre von derselben Grössenordnung mit den Krystallindividuen, so muss zwischen den Elasticitätsconstanten des betreffenden Körpers eine numerische Beziehung stattfinden, die zwischen den genannten beiden liegt.

Wir wollen die erhaltenen Resultate zunächst dazu benutzen, aus den bekannten Elasticitätsconstanten c_{hk} einiger Krystalle[1]) diejenigen A und B der betreffenden dichten Mineralien, sowie das Verhältniss ν der Quercontraction zur Längsdilatation zu berechnen.

Ich beginne mit dem regulären System.

Für Flussspath ist:

$c_{11}=c_{22}=c_{33}=16{,}70\,.\,10^6,\quad c_{23}=c_{31}=c_{12}=4{,}57\,.\,10^6,\quad c_{44}=c_{55}=c_{66}=3{,}45\,.\,10^6,$

hieraus folgt:

$$A=14{,}61\,.\,10^6,\quad B=5{,}62\,.\,10^6,\quad A=B\,.\,2{,}60,\quad \nu=0{,}277.$$

Für Pyrit ist:

$c_{11}=c_{22}=c_{33}=36{,}8\,.\,10^6,\quad c_{23}=c_{31}=c_{12}=-4{,}83\,.\,10^6,\quad c_{44}=c_{55}=c_{66}=10{,}75\,.\,10^6,$

hieraus folgt:

$$A=28{,}7\,.\,10^6,\quad B=-0{,}8\,.\,10^6,\quad A=-B\,.\,28,\quad \nu=-0{,}029.$$

Diese Bestimmung ist wegen des nicht genügenden Materiales, wie ich seinerzeit hervorgehoben, nicht sicher.

Für Steinsalz ist:

$c_{11}=c_{22}=c_{33}=4{,}77\,.\,10^6,\quad c_{23}=c_{31}=c_{12}=1{,}32\,.\,10^6,\quad c_{44}=c_{55}=c_{66}=1{,}29\,.\,10^6,$

hieraus folgt:

$$A=4{,}42\,.\,10^6,\quad B=1{,}49\,.\,10^6,\quad A=B\,.\,2{,}96,\quad \nu=0{,}252.$$

Der Factor von B in der letzten Formel ist sehr nahe gleich 3, weil die Relation $c_{44}=c_{33}$ nahezu erfüllt ist.

Für Sylvin ist:

$c_{11}=c_{22}=c_{33}=3{,}75\,.\,10^6,\quad c_{23}=c_{31}=c_{12}=0{,}198\,.\,10^6,\quad c_{44}=c_{55}=c_{66}=0{,}655\,.\,10^6,$

hieraus folgt:

$$A=2{,}85\,.\,10^6,\quad B=0{,}65\,.\,10^6,\quad A=B\,.\,4{,}38,\quad \nu=0{,}186.$$

1) Die Zahlen sind entnommen meinen Arbeiten in Wied. Ann. **31**. p. 474 u. 701. 1887; **34**. p. 981. 1888; **35**. p. 642. 1888.

Ich füge hierzu eine Bestimmung für Kupfer[1]), welche allerdings einige Hypothesen benutzt; dieselbe ergab:

$$c_{11}=c_{22}=c_{33}=13,4\,.\,10^6,\quad c_{23}=c_{31}=c_{12}=6,58\,.\,10^6,\quad c_{44}=c_{55}=c_{66}=5,59\,.\,10^6,$$

daraus folgt:

$$A=15,2\,.\,10^6,\quad B=7,71,\quad A=B\,.\,1,97,\quad \nu=0,386.$$

Für Beryll gilt:

$$c_{11}=c_{22}=27,5\,.\,10^6,\quad c_{33}=24,1\,.\,10^6,\quad c_{23}=c_{31}=6,74\,.\,10^6,\quad c_{12}=9,80\,.\,10^6,$$

$$c_{44}=c_{55}=6,66\,.\,10^6,\quad c_{66}=\frac{c_{11}-c_{12}}{2}=8,85\,.\,10^6,$$

hieraus folgt:

$$A=24,9\,.\,10^6,\quad B=8,52\,.\,10^6,\quad A=B\,.\,2,92,\quad \nu=0,255.$$

Für Bergkrystall gilt:

$$c_{11}=c_{22}=8,68\,.\,10^6,\quad c_{33}=10,75\,.\,10^6,\quad c_{23}=c_{31}=1,44\,.\,10^6,\quad c_{12}=0,71\,.\,10^6,$$

$$c_{44}=c_{55}=5,82\,.\,10^6,\quad c_{66}=\frac{c_{11}-c_{12}}{2}=3,99\,.\,10^6,$$

hieraus folgt:

$$A=10,27\,.\,10^6,\quad B=0,75\,.\,10^6,\quad A=B\,.\,13,7,\quad \nu=0,068.$$

Für Kalkspath gilt:

$$c_{11}=c_{22}=13,97\,.\,10^6,\quad c_{33}=8,12\,.\,10^6,\quad c_{23}=c_{31}=4,60\,.\,10^6,\quad c_{12}=4,65\,.\,10^6,$$

$$c_{44}=c_{55}=3,49,\quad c_{66}=\frac{c_{11}-c_{12}}{2}=4,66\,.\,10^6,$$

hieraus folgt:

$$A=14,16\,.\,10^6,\quad B=5,21\,.\,10^6,\quad A=B\,.\,2,72,\quad \nu=0,269.$$

Für Topas ist:

$$c_{11}=28,70\,.\,10^6,\quad c_{22}=35,60\,.\,10^6,\quad c_{33}=30,02\,.\,10^6,$$
$$c_{23}=9,01\,.\,10^6,\quad c_{31}=8,61\,.\,10^6,\quad c_{12}=12,84\,.\,10^6,$$
$$c_{44}=11,04\,.\,10^6,\quad c_{55}=13,53\,.\,10^6,\quad c_{66}=13,36\,.\,10^6,$$

hieraus folgt:

$$A=33,0\,.\,10^6,\quad B=9,35\,.\,10^6,\quad A=B\,.\,3,53,\quad \nu=0,220.$$

Für Baryt ist:

$$c_{11}=9,07\,.\,10^6,\quad c_{22}=8,00\,.\,10^6,\quad c_{33}=10,74\,.\,10^6,$$
$$c_{23}=2,73\,.\,10^6,\quad c_{31}=2,75\,.\,10^6,\quad c_{12}=4,68\,.\,10^6,$$
$$c_{44}=1,22\,.\,10^6,\quad c_{55}=2,93\,.\,10^6,\quad c_{66}=2,83\,.\,10^6,$$

hieraus folgt:

$$A=8,78\,.\,10^6,\quad B=3,63\,.\,10^6,\quad A=B\,.\,2,42,\quad \nu=0,292.$$

Diese Zusammenstellung gibt eine grosse Mannichfaltigkeit der Werthe für das Verhältniss A/B; schliesst man die unsicheren Zahlen für Pyrit und Kupfer aus, so sind die

1) W. Voigt, Berl. Ber. 1884. p. 1004.

Grenzwerthe 2,4 und 13,7; für ν ebenso 0,292 und 0,068. Die meisten liegen allerdings in der Nähe von 3,0, resp. 0,25, wie sich das dadurch erklärt, dass die Polaritäten der Molecüle im allgemeinen nicht sehr stark sein mögen. Die gefundene grosse Verschiedenheit lässt natürlich den Wunsch aufsteigen, die theoretischen Resultate mit der Beobachtung zu vergleichen; *es handelt sich hierbei darum, zu sehen, in wie weit die gemachten Voraussetzungen der Wirklichkeit entsprechen, denn nur hierüber ist eine Prüfung nothwendig, und nur hierüber kann die Beobachtung entscheiden.*

Ich habe mich seit langer Zeit bemüht, dies Ziel zu ererreichen, indessen liegen hier nicht geringe Schwierigkeiten vor.

Einmal sind die zur Berechnung der A und B dienenden Werthe c_{hk} aus den durch die Beobachtungen direct gegebenen s_{hk}[1]) durch complicirte Rechnung erhalten und schon an sich weniger genau als jene, andererseits bestimmen sich die A und B je aus einer grossen Zahl der c_{hk} und werden deshalb noch unsicherer.

Die Hauptschwierigkeit liegt aber in dem Beobachtungsmaterial. Zur strengen Durchführung der Prüfung müsste man von einer und derselben Substanz das krystallisirte und das dichte Vorkommen in für die Beobachtung geeigneten Dimensionen haben, von gleicher chemischer Reinheit, von gleicher Dichte und vollkommen frei von Störungen und Sprüngen. Aber dies aufzufinden, ist mir trotz eifrigen Suchens für keine Substanz gelungen.

Die dichte Varietät ist in besonderer Güte bei Metallen durch vorsichtigen Guss zu erhalten; aber hier fehlt die Möglichkeit, die Elasticitätsconstanten des regelmässigen Krystalles zuverlässig zu bestimmen. Für die oben aufgeführten von mir beobachteten Krystalle fehlt es umgekehrt an vollkommen genügenden dichten Varietäten, alle mir zugänglichen Stücke sind in mehr oder weniger hohen Graden porös und von Störungen, theilweise auch von Sprüngen durchsetzt.

Diese Störungen kommen in doppelter Weise in Betracht.

1) S. die p. 581 citirten Abhandlungen.

Regelmässig vertheilte Hohlräume von der Grössenordnung der Krystallindividuen und wie diese in allen möglichen Orientirungen vorkommend, modificiren nur die absoluten Werthe der Constanten A und B, beeinflussen aber nicht ihr Verhältniss A/B oder die Zahl ν, Sprünge oder eingeschlossene fremde Substanzen können auch diese Verhältnisse verändern; in wie bedeutendem Maasse letzteres stattfinden kann, habe ich an verschiedenen Stellen erörtert.[1])

Angesichts dieser Schwierigkeiten erwartete ich von anzustellenden Beobachtungen nur eine ungefähre Bestätigung der theoretischen Resultate; indess sind die Endresultate theilweise doch günstiger, als ich erwartet hatte.

Um ein Urtheil über den Grad der Uebereinstimmung von Theorie und Beobachtung zu gestatten, vergleiche ich das Verhältniss der an den dichten, quasi-isotropen Körpern direct beobachteten Biegungs- und Drillungswiderstände E und T mit den hierfür aus den Beobachtungsresultaten an Krystallen möglichst direct berechneten Zahlen. Hierdurch wird die gesteigerte Ungenauigkeit, welche das Rechnen mit Zahlen von begrenzter Genauigkeit mit sich bringt, vermindert und die Vergleichung an Zahlen vorgenommen, welche nahezu dieselbe Sicherheit haben, wie die elastischen Widerstände der quasi-isotropen Körper selbst. Das Verhältniss A/B oder ν berechnet sich dagegen aus E und T so, dass seine Unsicherheit viel grösser ist, als die der letzteren Constanten.

Da nämlich

$$E/T = 2(A + 2B)/(A + B)$$

ist, so ergibt sich:

$$A/B = (4T - E)/(E - 2T),$$

und hieraus folgt, dass wenn E/T etwa gleich 2,5 und bis auf den fünfundzwanzigsten Theil genau ist, A/B gleich drei und nur bis auf den vierten Theil sicher ist.

Bei quasi-isotropen Körpern, deren Substanz regulär krystallisirt, drückt sich E und T verhältnissmässig einfach durch die direct aus den Beobachtungen an Krystallen folgenden s_{hk} aus; es findet sich nämlich hier[2]):

1) W. Voigt, Wied. Ann. **31.** p. 485. 1887; **35.** p. 646. 1888.

2) W. Voigt, Wied. Ann. **35.** p. 643. 1888.

$$E = \frac{s_{44} + 3(s_{11} - s_{12})}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12}) + s_{44}(2s_{11} - s_{12})},$$

$$T = \tfrac{1}{5}\left(\frac{1}{s_{11} - s_{12}} + \frac{3}{s_{44}}\right),$$

also:
$$\frac{E}{T} = \frac{5 s_{44}(s_{11} - s_{12})}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12}) + s_{44}(2s_{11} - s_{12})}.$$

Bezeichnet man für den regelmässigen regulären Krystall den Torsionswiderstand eines rechteckigen Prismas mit T_w, wenn seine Längsaxe der Würfelnormale parallel ist, mit T_g, wenn Längsaxe und grössere Querdimension in Granatoëdernormalen fallen, so schreibt sich der obige Werth von T auch:

$$T = \tfrac{1}{5}(2\,T_g + 3\,T_w),$$

was eine einfache und anschauliche Bedeutung hat.

Beobachtungen[1] habe ich angestellt an dichtem Flussspath von Stolberg am Harz, der jedenfalls die eine Bedingung sehr vollkommen erfüllt, dass seine Krystallindividuen klein gegen die Dimensionen der Stäbchen sind; dagegen zeigte er Einschlüsse und Störungen, letztere flächenhaft ausgedehnt und von gleicher Wirkung wie Sprünge, insofern längs derselben leicht der Bruch eintrat.

Fünf Stäbchen lieferten für E/T die Werthe:

2,47, 2,44, 2,43, 2,46, 2,41;

die an tadellosen Flussspathkrystallen erhaltenen Werthe s_{hk} bestimmen dasselbe Verhältniss zu:

2,55,

also erheblich grösser; benutzt man hingegen die von mir an ebenfalls etwas gestörten Krystallen erhaltenen Zahlen[2]), so findet sich: 2,43

in vollständiger Uebereinstimmung mit den an dichtem Flussspath erhaltenen Zahlen. Dies rührt offenbar davon her, dass die Störungen sowohl bei krystallinischem, wie bei quasiisotropem Flussspath den Drillungswiderstand weniger verkleinern, als den Biegungswiderstand, was auch an sich plausibel ist.

1) Eine ausführlichere Zusammenstellung der hier benutzten Beobachtungen mit anderen an dichten Mineralien zu anderen Zwecken angestellten, werde ich an einer anderen Stelle geben.

2) W. Voigt, Berl. Ber. 42. p. 1003. 1884.

Die absoluten Werthe von E und T sind, wie dies zu erwarten, etwas kleiner als berechnet; beobachtet wurde als mittlerer Werth:

$$E = 10{,}45 . 10^6, \quad T = 4{,}28 . 10^6,$$

berechnet aus den Zahlen für tadellosen, krystallisirten Flussspath:

$$E = 11{,}50 . 10^6, \quad T = 4{,}50 . 10^6,$$

für gleichfalls gestörten krystallisirten:

$$E = 10{,}89 . 10^6, \quad T = 4{,}48 . 10^6.$$

Eine sehr schöne Prüfung schien die Vergleichung von feinkörnigem carrarischen Marmor mit Kalkspath in Aussicht zu stellen. Indessen zeigte sich bald die Unmöglichkeit, Marmor überhaupt auf seine Elasticität hin zu untersuchen, da derselbe ganz enorme dauernde Deformationen schon bei sehr kleinen Belastungen erfährt.

Ich benutzte daher Solenhofener Lithographenschiefer, der allerdings sehr porös ist und auch nicht aus chemisch reinem kohlensauren Kalk besteht. Zwei Stäbchen gaben die Werthe:

$$\frac{E}{T} = 2{,}50 \quad \text{und} \quad 2{,}51,$$

die Berechnung aus den s_{hk} für Kalkspath ergibt:

$$2{,}54;$$

nach den Umständen ist die Uebereinstimmung befriedigend.

Recht gut bewährte sich dichter Baryt von Clausthal am Harz. Es standen mir zwei Stücke zur Verfügung, ein graugrünes und ein röthlichbraunes, beide im Bruch sehr feinkörnig und, obwohl nicht ganz homogen in der Farbe, doch anscheinend wenig gestört und sprungfrei. Der graue Baryt enthielt kleine Körner einer härteren Substanz eingeschlossen, die sich auf den polirten Flächen der Stäbchen als kleine Erhöhungen geltend machten; auch der bräunliche gestattete keine ganz feine Politur, und hierin liegt neben der etwas geringeren Dichte der Hauptgrund dafür, dass die absoluten Werthe von E und T sich kleiner fanden, als sie sich aus den Zahlen für krystallisirten Baryt berechnen. Die Beobachtungen ergaben nämlich für grauen, resp. braunen Baryt $E = 5{,}90 . 10^6$, resp. $5{,}91 . 10^6$ gegen $6{,}65 . 10^6$, $T = 2{,}32 . 10^6$,

resp. 2,29 . 10^6 gegen 2,57 . 10^6. Das Verhältniss E/T ist von den Fehlern in der Dimensionsbestimmung fast völlig frei.

Sein berechneter Werth ist:

$$\frac{E}{T} = 2{,}58_5\,,$$

während die Beobachtungen an vier Stäbchen von grauem Baryt:

2,59, 2,52, 2,57, 2,52,

an vier Stäbchen von braunem Baryt:

2,58, 2,56, 2,59, 2,58

ergaben.

Die Uebereinstimmung entspricht hier allen Anforderungen.

Göttingen, im September 1889.

VI. *Die Frage nach der Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes; von Robert Geigel.*

(Aus den Verhandlungen der physikalisch-medicinischen Gesellschaft in Würzburg für die Annalen bearbeitet vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. VI Fig. 9—18.)

Dem Streite zwischen den beiden Ansichten über die Schwingungsrichtung geradlinig polarisirten Lichtes scheint in neuerer Zeit die electromagnetische Lichttheorie ein Ende machen zu wollen. F. Koláček[1]) sagt, dass, da für jeden polarisirten Lichtstrahl zwei zu einander senkrechte Schwingungen stattfinden, in der Polarisationsebene und senkrecht zu ihr, die eine electrischer, die andere magnetischer Natur, die Frage nach der Schwingungsrichtung polarisirten Lichtes keinen Sinn mehr besitze.

Das ist jedenfalls richtig, wenn man einen polarisirten Lichtstrahl oder polarisirtes Licht ganz absolut in Betrachtung zieht, losgelöst von Ursache und Wirkung, einfach im Aether sich fortpflanzend. Sobald ihm aber irgend ein Hemmniss in den Weg tritt, mag sich das durch Absorption,

1) F. Koláček, Wied. Ann. 34. p. 673. 1888.

oder Brechung oder Reflexion geltend machen, so könnte die Frage noch von grosser Bedeutung sein; denn es wäre wohl denkbar, dass die beiden zu einander senkrechten Schwingungen nicht gleichartig sind, dass die eine von ihnen die primäre, die Ursache der anderen wäre. In ihrem Wesen verschieden sind sie gewiss, sonst wenigstens wüsste ich nicht, wie in den doppelbrechenden Krystallen die bekannten Ringerscheinungen je nach der Stellung der Polarisationsebenen verschieden ausfallen sollten. Würden die beiden Schwingungen sich so verhalten, dass eine die primäre wäre, diejenige, welche sich die andere, wenn diese ihr genommen wird, immer wieder erzeugt, während die andere dieses nicht zu thun vermöchte, und würde beispielsweise eine von den beiden Schwingungen in irgend einem Mittel absorbirt, so wäre es gar nicht einerlei, welche von beiden dies ist. Geschieht es der secundären Schwingung, während die andere das Absorptionsmedium ungeschwächt oder wenigstens noch erkennbar passiren könnte, so pflanzt sich jenseits des Hemmnisses polarisirtes Licht wieder fort; umgekehrten Falles verschwindet es durch Absorption vollständig.

Die Frage nach der Schwingungsrichtung wäre dann nicht aus der Welt geschafft, sie würde vielmehr neues Interesse gewonnen haben, wenn man sie so formulirt: Welches ist die Richtung der das Licht fortpflanzenden Schwingung im polarisirten Strahl? Anderenfalls, wenn beide Schwingungen als ganz gleichberechtigt erwiesen werden könnten, so wäre dies ein directer Beweis für die Richtigkeit der Maxwell'schen Theorie. Es sei mir im Folgenden gestattet, kurzweg von der „Schwingungsrichtung" zu reden, indem ich darunter die Richtung der Schwingung verstehe, wie Fresnel, bezw. Neumann.

Als ich der Beantwortung der Frage näher trat, schien mir ein Gebiet optischer Erscheinungen ganz besonders aussichtsvoll zu sein, das der inneren Reflexion in doppelbrechenden Krystallen. Einmal ist es der ganz äusserliche Grund, dass solche Vorgänge zur Lösung der Aufgabe noch nie benutzt wurden, wenigstens konnte ich keine dahin zielende Arbeit auffinden, der es nahe legt, auch dieses Gebiet nicht unversucht zu lassen. Dann aber gibt innere Reflexion

im doppelbrechenden Medium einen Vortheil an die Hand, der allen anderen Versuchen abgeht.

Polarisirtes Licht im isotropen Mittel hat ja natürlich eine ganz bestimmte Schwingungsrichtung, die jedoch nicht unveränderlich mit seiner Fortpflanzungsrichtung verknüpft ist; ein polarisirter Strahl z. B., der von einer Glasplatte in bestimmter Richtung reflectirt wird, hat eine bestimmte Polarisationsebene; es könnte aber, wenn er unter anderen Umständen nach derselben Richtung zurückgeworfen wäre, ebensogut auch eine andere Polarisationsebene haben. Statt eines nach bestimmter Richtung hin gebeugten polarisirten Strahles wäre ebensogut ein solcher denkbar mit ganz anderer Schwingungsrichtung.

Im einaxigen Krystall ist durch die Fortpflanzungsrichtung die Polarisationsebene festgelegt (abgesehen von Fortpflanzung in der Axe), somit auch die Schwingungsrichtung eine ganz bestimmte. Wir können von vornherein sagen, welche Polarisationsebene ein Strahl annehmen muss, wenn er nach bestimmter Richtung reflectirt wird, und diese muss er annehmen, er mag vorher polarisirt gewesen sein, wie er will, und es mag bei dem Acte der Reflexion sich ereignet haben, was will, wenn wir nur entscheiden können, ob der reflectirte Strahl ein ordentlicher oder ein ausserordentlicher sein wird. Und ebenso bekannt ist die Polarisationsebene eines Strahles vor seiner Reflexion, wenn wir seine Richtung kennen.

Freilich die einfachsten Fälle innerer Reflexion, die der Beobachtung und Rechnung am leichtesten zugänglich sind, zeigen keine charakteristischen Unterschiede zwischen ordentlichem und ausserordentlichem Strahl. In einem Prisma, parallel zur Axe geschliffen, werden ordentlicher und ausserordentlicher Strahl einfach reflectirt, wenn Licht senkrecht zur Axe einfällt, für jede schiefe Incidenz werden beide in zwei Theile zerlegt.

Dagegen, sobald die reflectirende Fläche nicht mehr parallel der optischen Axe ist, sondern mit ihr einen Winkel bildet, treten charakteristische Unterschiede auf. Es ist dann für den Erfolg nicht mehr gleichgiltig, ob eine zur Reflexion

gelangende Schwingung in der Polarisationsebene oder senkrecht zu ihr vor sich geht.

Solche charakteristische Unterschiede aufzufinden und aus ihnen Schlüsse auf die Richtigkeit einer der vorhandenen Theorien zu ziehen, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Im allgemeinen wird ein in einen doppelbrechenden Krystall eintretender Strahl in zwei, den ordentlichen und ausserordentlichen zerlegt. Bei der ersten inneren Reflexion theilt sich jeder derselben wieder in zwei Strahlen, einen ordentlichen und einen ausserordentlichen, sodass man nach einmaliger Reflexion von einem Objecte vier Bilder sieht, von denen unter Umständen zwei sich decken können.

Bei der Zerlegung durch Reflexion kann es aber vorkommen, dass einer oder der andere von den vier Strahlen durch Interferenz vernichtet wird, sodass dann nur drei Bilder zu sehen sind.

In Fig. 9 sei die Ebene des Papiers die reflectirende Fläche. Im Punkte O kommt ein Strahl an, dessen Einfallsebene durch ihre Spur EE' bezeichnet ist, Ist er ein ordentlicher Strahl (von einem solchen sei vorläufig immer die Rede), so ist EE' auch seine Reflexionsebene. OA sei die Projection der ankommenden Schwingung auf die reflectirende Fläche; dabei ist gar keine Annahme darüber gemacht, ob die Schwingung in der durch Strahl und Axe gelegten Ebene oder senkrecht zu ihr erfolgt. OA wird zunächst zerlegt in die Componenten OB und OC, und wenn wir ein isotropes Mittel hätten, würden diese beiden zu einer reflectirten Schwingung sich zusammensetzen.

Der in O reflectirte Strahl hat nun eine ganz bestimmte Richtung, und mit dieser fest verbunden ist, abhängig von der Lage der optischen Axe, eine ganz bestimmmte Schwingungsrichtung, deren Projection im allgemeinen weder mit OC, noch mit OB, noch auch mit OA zusammenfällt. Es tritt eine weitere Zerlegung ein, und aus der Figur ist unmittelbar zu ersehen, wenn infolge der Lage der optischen Axe MN die Projection der reflectirten ordentlichen Schwingung ist, dagegen die Projection der reflectirten ausserordentlichen Schwingung mit OA, der Projection der einfal-

lenden ordentlichen Schwingung, zusammenfällt, dass dann die zweite Componentenzerlegung so ausfällt, dass OG und OF durch Interferenz sich zerstören, wie auch MN liegen mag, dass also der ordentliche Theil des ordentlichen einfallenden Strahles verschwindet, und blos der ausserordentliche Theil desselben zu Stande kommt, auf den dann alle Energie der Bewegung verwendet wird. In einem solchen Falle müsste also eines der vier Bilder, das ordentliche vom ordentlichen Strahle herrührende, verschwinden.

Dabei wird vorerst zweierlei vorausgesetzt:

1. dass der Einfallswinkel des ordentlichen Strahles kleiner ist als der Polarisationswinkel und diesem nicht allzu nahe. Bekanntlich macht in der Nähe des Polarisationswinkels eine Verzögerung einer der beiden Componenten OC oder OB gegen die andere sich geltend, welche im Polarisationswinkel $\lambda/4$ beträgt und jenseits desselben rasch auf $\lambda/2$ wächst. Jenseits des Polarisationswinkels, d. h. für Einfallswinkel, die grösser sind als dieser, würde nicht das Parallelsein mit OA die Bedingung für das Verschwinden des ordentlichen reflectirten Strahles sein, sondern es müsste dann, wie ebenso leicht zu sehen ist, der Winkel, den die einfallende Projection OA mit EE' bildet, gleich dem negativen Winkel sein, den die Projection der reflectirten ausserordentlichen Schwingung mit EE' bildet.

2. ist vorausgesetzt, dass keine der beiden Componenten OB und OC bei der Reflexion eine Schwächung erleidet, denn sobald eine von beiden kürzer wird, oder wenn beide nicht in demselben Verhältnisse kürzer werden, sind die Componenten OG und OF nicht mehr gleich gross und vernichten sich nicht vollständig. Diese zweite Voraussetzung tritt streng genommen nur gerade auf der Grenze der totalen Reflexion ein. Indessen wird auch im Gebiete der theilweisen Reflexion keine so grosse Modification eintreten, dass nicht der Charakter der Erscheinung noch zu erkennen wäre. An der unter obiger Voraussetzung berechneten Verschwindungsstelle wird das ordentliche Hauptbild aber nicht vollständig verschwinden, sondern nur viel schwächer werden, während das vollständige Verschwinden an einer Stelle eintreten wird, wo OA nicht mehr parallel der Pro-

jection der reflectirten ausserordentlichen Schwingung ist, sondern mit dieser einen kleinen Winkel bildet. Wir werden später sehen, eine wie grosse oder kleine Abweichung von der Rechnung sich ergibt.

Auf das Gebiet der totalen Reflexion gehe ich vorläufig nicht ein. Dort dringt eine der beiden Componenten, oder beide, mehr oder weniger tief in das zweite Medium ein, dadurch ergeben sich Verzögerungen von verschiedenen halben Wellenlängen, die den Vorgang bedeutend compliciren.

Es kommt vor allem jetzt darauf an, die Lage der beiden Projectionen OA und MN für bestimmte Lage der optischen Axe und jeden beliebigen einfallenden ordentlichen Strahl zu bekommen.

In der Figur 10 sei $OXYZ$ ein rechtwinkeliges Coordinatensystem, das in einen einaxigen Krystall so hineingelegt ist, dass die YZ-Ebene die reflectirende Fläche ist, und die optische Axe OL in der XZ-Ebene liegt. LA ist ein einfallender ordentlicher Strahl, AN das Einfallsloth, AM der reflectirte ordentliche Theil des einfallenden Strahles.

Die Gleichungen der optischen Axe sind:

$$(1) \qquad z = \frac{z_0}{x_0} \cdot x; \quad y = 0.$$

Der einfallende Strahl LA hat, wenn x_0, y_0 die Coordinaten von L, x_1, y_1 die von A sind, die Gleichungen:

$$(2) \qquad y = -\frac{y_1}{z_0} \cdot x + y_1; \qquad z = \frac{z_0 - z_1}{x_0} x + z_1.$$

Der reflectirte Strahl AM:

$$(3) \qquad y = \frac{y_1}{x_0} x + y_1 \text{ und } z = -\frac{z_0 - z_1}{x_0} x + z_1.$$[1]

I. Neumann'sche Annahme.

Nach Neumann erfolgt die Schwingung in der Polarisationsebene; der ordentliche Strahl im einaxigen Krystall schwingt in der durch Strahl und optische Axe gelegten

1) Leser, welche sich für die Ableitung dieser und der folgenden Formeln interessiren oder dieselben zu controliren wünschen, verweise ich auf die ausführlichere analytische Behandlung in den Verhandlungen der med.-phys. Ges. Würzburg. 29. 2. 1883.

Ebene senkrecht zu ersterem; hier also der einfallende Strahl in der Ebene ALO senkrecht zu LA.

Man findet:

$$\text{(A)} \qquad z = \frac{y_1^2 z_0 + x_0^2 z_1}{y_1 (x_0^2 + z_0^2 - z_0 z_1)} \cdot y + \text{Const.}$$

als Gleichung der Projection der Schwingungsrichtung des einfallenden Strahles auf die reflectirende Fläche (*YZ-Ebene*).

S c h w i n g u n g s r i c h t u n g n a c h d e r R e f l e x i o n. — Ist in Fig 10 AQ eine zur optischen Axe OL gezogene Parallele, so schwingt nach N e u m a n n der reflectirte ordentliche Theil des einfallenden ordentlichen Strahles in der Ebene QAM senkrecht zu AM, und es ergibt sich:

$$\text{(B)} \qquad z = -\frac{1}{y_1} \cdot \frac{y_1^2 z_0 + 2 x_0^2 z_0 - x_0^2 z_1}{x_0^2 - z_0^2 + z_0 z_1} \cdot y + \text{Const.}$$

als Gleichung der Projection der Schwingungsrichtung des reflectirten ordentlichen Theiles des ordentlichen Strahles auf die reflectirende Fläche (*YZ-Ebene*).

II. F r e s n e l ' s c h e A n n a h m e.

Nach F r e s n e l schwingt der ordentliche Strahl im einaxigen Krystall senkrecht zur Polarisationsebene, zu der durch Strahl und optische Axe gelegten Ebene, und es wird:

$$\text{(C)} \qquad z = -\frac{y_1}{z_1} \cdot y + \text{Const.}$$

die Gleichung der Projection der Schwingungsrichtung des einfallenden Strahles auf die reflectirende Fläche. (*YZ-Ebene.*)

S c h w i n g u n g s r i c h t u n g n a c h d e r R e f l e x i o n. — Diese ist nach F r e s n e l senkrecht zur Ebene LAM, und zwar ist:

$$\text{(D)} \qquad z = \frac{y_1}{2 z_0 - z_1} \cdot y + \text{Const.}$$

die Gleichung der Projection der Schwingungsrichtung des reflectirten ordentlichen Theiles des ordentlichen Strahles auf die reflectirende Fläche.

Die bisher gegebenen Formeln reichen aus, um die Bedingungen für das Verschwinden des Bildes zu geben, welches seine Entstehung dem durch Reflexion entstandenen

ausserordentlichen Theile einfallender ordentlicher Strahlen verdankt. Dieses Bild wird nämlich verschwinden, wenn die Projection der einfallenden ordentlichen Schwingung parallel ist der Projection der Schwingung des reflectirten ordentlichen Theiles.

Um die Bedingung für das Verschwinden des aus dem ordentlich reflectirten Theile des einfallenden ordentlichen Strahles entstehenden Bildes aufzustellen, müssen wir noch die Projection der Schwingungsrichtung des reflectirten ausserordentlichen Theiles kennen lernen.

Es ist vor allem nothwendig, die Richtung des im Punkte $y_1 z_1$ (Fig. 10) reflectirten ausserordentlichen Strahles kennen zu lernen, wenn dort der ordentliche Strahl LA einfällt.

Ich verfahre nach der Huygens'schen Construction, wie sie von Neumann für innere Reflexion angegeben ist.[1]) Es werden gezeichnet:

1) Um den Punkt $y_1 z_1$ die beiden Wellenoberflächen Kugel und Ellipsoid,

2) Schnittpunkt des reflectirten ordentlichen Strahles mit der Kugel.

3) Durch diesen Punkt Tangentialebene an die Kugel.

4) Schnitt dieser Tangentialebene mit der YZ-Ebene.

5) Durch diesen Schnitt Tangentialebene an das Ellipsoid.

6) Berührungspunkt auf dem Ellipsoid.

7) Durch diesen und $y_1 z_1$ eine Gerade, welche dann der gesuchte reflectirte ausserordentliche Strahl ist.

Man findet:

$$\left.\begin{aligned} x_2 &= \frac{c \cdot x_0}{\sqrt{x_0^2 + y_1^2 + z_0^2 - 2 z_0 z_1 + z_1^2}}, \\ y_2 &= \frac{c \cdot y_1}{\sqrt{x_0^2 + y_1^2 + z_0^2 - 2 z_0 z_1 + z_1^2}}, \\ z_2 &= \frac{c (z_1 - z_0)}{\sqrt{x_0^2 + y_1^2 + z_0^2 - 2 z_0 z_1 + z_1^2}} \end{aligned}\right\} \text{als Coordinaten des Schnittpunktes auf der Kugel mit dem Radius } c.$$

Und endlich, wenn a und c die Halbaxen des Ellipsoides sind:

[1]) Neumann, Vorlesungen über theoretische Optik. p. 164.

$$\left.\begin{aligned}
x_3 &= \frac{a^2 (z_0 - z_1)\, y_1 \sqrt{x_0^2 + z_0^2}}{x_0^2\, c} + \frac{a^2}{c^2} \cdot \frac{z_0}{x_0} \cdot z_3 ;\\
y_3 &= \frac{a^2 y_1}{c} ;\\
z_3 &= -\,\frac{a^2 c z_0 (z_0 - z_1)\, y_1 \sqrt{x_0^2 + z_0^2}}{x_0 (c^2 x_0^2 + a^2 z_0^2)}\\
&\quad + \sqrt{\frac{c^4 x_0^2 [x_0^2 + y_1^2 + (z_0 - z_1)^2] - a^2 c^2 x_0^2 y_1^2}{c^2 x_0^2 + a^2 z_0^2}
- \frac{a^2 c^2 (z_0 - z_1)^2 y_1^2 (x_0^2 + z_0^2)}{x_0^2 (c^2 x_0^2 + a^2 z_0^2)} + \frac{a^4 c^2 z_0^2 (z_0 - z_1)^2 y_1^2 (x_0^2 + z_0^2)}{x_0^2 (c^2 x_0^2 + a^2 z_0^2)^2}} .
\end{aligned}\right\}\ \text{als den Berührungspunkt auf dem Ellipsoid.}$$

Die Schwingung im ausserordentlich reflectirten Theile des ordentlichen Strahles nach Neumann.

Diese erfolgt senkrecht zu einer Ebene, die man durch den Punkt x_3, y_3, z_3 und die optische Axe legt.

Es ist:

$$\text{E)} \qquad z = \frac{x_0 y_3}{x_3 \sqrt{x_0^2 + z_0^2}}\, y + \text{Const.}$$

die Gleichung der Projection der Schwingungsrichtung auf die reflectirende Fläche (YZ-Ebene) für den ausserordentlich reflectirten Theil des einfallenden ordentlichen Strahles.

Die Schwingung im ausserordentlich reflectirten Theile des ordentlichen Strahles nach Fresnel. — Es galt wohl früher unbestritten, dass der ausserordentliche Strahl senkrecht zur Wellennormalen, also in einer an das Ellipsoid gelegten Tangentialebene schwingt. Nach Ketteler[1]) erfolgt die Schwingung senkrecht zum Strahl, wie beim ordentlichen Strahle.

Obwohl der Unterschied, der sich aus beiden Annahmen für eine allenfallsige Verschwindungsstelle ergeben würde, sehr klein wird, vielleicht kleiner, als der Unterschied, der aus einer der beiden Annahmen einerseits und der Neumann'schen andererseits resultiren würde, obwohl auch vielleicht Ketteler's Annahme der electromagnetischen Theorie sympathischer sein mag, will ich, um jede Hypothese zu vermeiden, die Schwingungsrichtung für beide Annahmen berücksichtigen.

1) Ketteler, Wied. Ann. 18. p. 642. 1883.

I. Schwingt der ausserordentliche Strahl senkrecht zur Wellennormale, so geht hier die Schwingung in einer im Punkte x_3, y_3, z_3 an das Ellipsoid gelegten Tangentialebene und in der durch x_3, y_3, z_3 und die optische Axe gelegten Ebene, also im Durchschnitte beider vor sich.

Man erhält:

$$(F) \qquad z = -\frac{1}{y_3\sqrt{x_0^2+z_0^2}}\left(x_3 x_0 + \frac{c^2}{a^2}\cdot\frac{x_3^2+y_3^2}{z_3}\cdot z_0\right)y + \text{Const.}$$

als Gleichung für die YZ-Projection der Schwingungsrichtung des ausserordentlich reflectirten Theiles des ordentlichen Strahles, wenn er senkrecht zur Normalen schwingt.

II. Schwingt der ausserordentliche Strahl senkrecht zum Strahl, so geht die Schwingung in der durch x_3, y_3, z_3 und die optische Axe gelegten Ebene und senkrecht zum reflectirten Strahl vor sich.

Dann ist:

$$(G) \qquad z = -\frac{1}{y_3\sqrt{x_0^2+z_0^2}}\left(x_3 x_0 + \frac{x_3^2+y_3^2}{z_3}\cdot z_0\right)y + \text{Const.}$$

die Gleichung für die YZ-Projection der Schwingungsrichtung des ausserordentlichen reflectirten Theiles vom ordentlichen Strahle, wenn er senkrecht zum Strahle schwingt.

Jetzt sind wir im Stande, die Bedingungen für das Verschwinden der beiden Bilder aufzustellen, die von einfallenden ordentlichen Strahlen herrühren.

Das von den ordentlich reflectirten Theilen der einfallenden Strahlen herrührende Bild verschwindet, wie eingangs gezeigt, wenn die *YZ*-Projection der Schwingung des ausserordentlichen Theiles zusammenfällt mit der Projection der einfallenden ordentlichen Schwingung, also an Stellen, wo die Richtungsconstanten der beiden genannten Projectionen einander gleich sind.

Die Bedingung für das Verschwinden wird also dargestellt nach Neumann durch:

$$\frac{y_1^2 z_0 + x_0^2 z_1}{y_1(x_0^2+z_0^2-z_0 z_1)} = \frac{x_0 y_3}{x_3\sqrt{x_0^2+z_0^2}} \qquad \text{oder:}$$

$$(4) \qquad (y_1^2 z_0 + x_0^2 z_1)x_3\sqrt{x_0^2+z_0^2} = x_0 y_3 \cdot y_1(x_0^2+z_0^2-z_0 z_1),$$

nach Fresnel durch:

$$-\frac{y_1}{z_1} = -\frac{1}{y_3\sqrt{x_0^2+z_0^2}}\cdot\left[x_3 x_0 + \left(\frac{c^2}{a^2}\right)\cdot\frac{x_3^2+y_3^2}{z_3}\cdot z_0\right] \quad \text{oder:}$$

(5) $$y_1 y_3\sqrt{x_0^2+z_0^2} = x_3 x_0 + \left(\frac{c^2}{a^2}\right)\cdot\frac{x_3^2+y_3^2}{z_3}\cdot z_0,$$

wobei der eingeklammerte Factor (c^2/a^2) wegbleibt oder nicht, je nachdem man der Ketteler'schen oder der älteren Annahme folgt.

Beide Gleichungen, (4) und (5), stellen Curven in der yz-Ebene vor, deren vollständige Entwickelung, indem man für x_3, y_3 und z_3 die früher gefundenen Werthe einsetzt, zu sehr complicirten Gleichungen führen würde. Es lässt sich also auch schwer entscheiden, ob die Fresnel'sche und Neumann'sche Curve zusammenfallen, oder wenigstens sehr nahe aneinander liegen.

Man kann sich übrigens die beiden Curven auch näherungsweise herstellen.

Die Projection der einfallenden ordentlichen Schwingung hat nach beiden Annahmen eine einfache Gleichung.

Die reflectirte ausserordentliche Schwingung geht nach Fresnel in der Polarisationsebene vor sich, also wenigstens angenähert so wie die Neumann'sche ordentliche reflectirte Schwingung, und umgekehrt. Der Grad der Annäherung kann dabei durch die Ketteler'sche Annahme vergrössert oder verkleinert werden.

Wir erhalten also die Verschwindungscurve nach Neumann näherungsweise, wenn wir setzen:

$$\frac{y_1^2 z_0 + x_0^2 z_1}{y_1(x_0^2+z_0^2-z_0 z_1)} = \frac{y_1}{(2z_0-z_1)},$$

woraus sich ergibt:

$$y_1^2(z_0^2-x_0^2) - z_1^2 x_0^2 + z_1\,.\,2x_0^2 z_0 = 0,$$

oder: $$y_1^2(x_0^2-z_0^2) + z_1^2 x_0^2 - z_1\,.\,2x_0^2 z_0 = 0;$$

setzt man $z_1 = z_1 + z_0$, d. h. verschiebt man den Coordinatenanfangspunkt um z_0 in der Richtung der positiven Z-Axe, so wird daraus:

(6) $$y_1^2\,\frac{x_0^2-z_0^2}{x_0^2 z_0^2} + z_1^2\cdot\frac{1}{z_0^2} = 1,$$

also die Gleichung einer Ellipse, wenn $x_0 > z_0$, einer Hyperbel, wenn $x_0 < z_0$ ist.

Nach Fresnel ist zu setzen:

$$-\frac{y_1}{z_1} = -\frac{1}{y_1}\cdot\frac{y_1^2 z_0 + 2x_0^2 z_0 - x_0^2 z_1}{x_0^2 - z_0^2 + z_0 z_1},$$

woraus ebenfalls schliesslich:

$$y_1^2\,\frac{x_0^2 - z_0^2}{x_0^2 z_0^2} + z_1^2\cdot\frac{1}{z_0^2} = 1 \text{ entsteht.}$$

Wir haben also in beiden Fällen dieselbe Curve. Das Zusammenfallen würde vollständig werden, wenn der reflectirte ausserordentliche mit dem reflectirten ordentlichen Strahle (beide herrührend vom einfallenden ordentlichen) zusammenfiele.

Beide Curven werden aber alterirt durch den Umstand, dass nicht alles Licht reflectirt wird, sondern dass dieses theilweise austritt, wodurch die Componenten OB und OC (Fig. 9) verkürzt werden, und zwar beide nicht in demselben Verhältnisse. Wird z. B. OB verhältnissmässig mehr geschwächt, als OC, so würde, damit trotzdem $OF = OG$ wird, die Projection der reflectirten ausserordentlichen Schwingung, zu welcher ja BG und CF parallel sind, nicht mehr mit OA zusammenfallen, sondern ein wenig gegen OE hin gedreht sein.

Dies rechnerisch und in Formeln zu verfolgen, ist deshalb nicht thunlich, weil meines Wissens bis jetzt die Reflexionsgesetze für innere Reflexion in einaxigen Krystallen noch keine Bearbeitung gefunden haben und eine experimentelle Aufstellung derselben jedenfalls eine Arbeit für sich, wahrscheinlich von sehr bedeutendem Umfange sein dürfte. Ein Versuch, die Fresnel'schen und Neumann'schen Reflexionsformeln für isotrope Mittel hier anzuwenden, führte auf so complicirte Gleichungen, dass ich von der weiteren Verfolgung abliess, zumal ja absolute Richtigkeit doch nicht erreicht werden konnte.

Man kann indessen durch eine einfache Ueberlegung sich klar machen, in welchem Sinne die gefundenen Curven verändert werden.

Im grossen ganzen wird für die Amplituden in der Einfallsebene und senkrecht zu ihr wohl auch das Verhältniss:

$$\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)} : \frac{\operatorname{tg}(i-r)}{\operatorname{tg}(i+r)}$$

nach Fresnel, und nach Neumann umgekehrt bestehen.

Nach Fresnel wird also OB im Verhältniss stärker geschwächt, wie schon bemerkt, muss dann die Richtung der Projection des reflectirten ausserordentlichen Theiles von OA etwas nach OE gerückt werden, sich der Einfallsebene nähern.

Nach Neumann wird OC verhältnissmässig stärker geschwächt, und da dann MN die Projection des reflectirten ausserordentlichen Theiles und die Projection des einfallenden Strahles vorstellt, so wird die erstere mehr der Richtung OB sich nähern müssen.

Beides geschieht aber, wenn der Punkt $y_1\ z_1$, wo der ordentliche Strahl einfällt, der Projection der optischen Axe, hier der Z-Axe des Coordinatensystems, näher rückt. In derselben fällt die Fresnel'sche reflectirte ausserordentliche Schwingung mit EE', die Neumann'sche mit der senkrechten dazu zusammen.

Man wird also erwarten dürfen, dass beide Verschwindungscurven nach innen gedrängt, abgeflacht werden. Gleichzeitig könnte natürlich auch eine Verschiebung der Curven nach oben oder unten eintreten, die übrigens beim Betrachten, wenn man nicht misst, wenig bemerkbar sein würde, da die Curve das ganze Gesichtsfeld von oben nach unten durchzieht. Dies würde für $x_0 > z_0$, also wenn die optische Axe mit der reflectirenden Fläche einen Winkel bildet, der $> 45^0$ ist, Ellipsen geben, deren Y-Axe kleiner als ihre Z-Axe ist

Eine Reihe von Vorversuchen ergab alsbald, dass für gewisse Axenrichtungen in der That einzelne Bilder an bestimmten Stellen verschwinden, wenn man Licht im Innern eines einaxigen Krystalles, hier Kalkspath, einmal reflectiren lässt. Ich hatte mir an ein kleines Kalkspathrhomboëder, das mir von Hrn. Prof. Röntgen gütigst überlassen wurde, eine Fläche angeschliffen, die zur optischen Axe schätzungsweise um 50—60° geneigt sein mag; Eintrittsfläche des Lichtes ist eine von den natürlichen Flächen, als Austrittsfläche wurde eine neue so angeschliffen, dass an ihr in dem zu beobachtenden Gebiete keine totale Reflexion eintreten kann. Von einer Gasflamme sieht man vier Bilder, und von diesen vier Bildern verschwindet das eine oder das andere

bei bestimmten Stellungen des Krystalls und kommt in den Nachbarlagen wieder zum Vorschein.

Die Politur der neu angeschliffenen Flächen ist mir jedoch nicht ganz nach Wunsch gelungen; ausserdem ist der Krystall durch öfteres Anschleifen von immer wieder anders geneigten Flächen schliesslich so klein geworden, dass man zwar noch die allgemeinen Erscheinungen in ihm sehen, denselben jedoch zu Messungen, wie sie zur Charakterisirung des Gesehenen nothwendig sind, nicht benutzen kann.

Ich bestellte mir deshalb bei den Herren Dr. Steeg und Reuter in Homburg v. d. H. einen Krystall, der, in vorzüglicher Ausführung, vollständig zur Beobachtung und Messung geeignet ist.

Derselbe ist aus einem Rhomboëder von etwa 35 mm Kantenlänge hergestellt und hat folgende, meinen Angaben entsprechende Gestalt erhalten:

Die Ebenen *AEB*, *DFC* und *FEBC* der Fig. 11 sind Stücke natürlicher Flächen des Rhomboëders.

Bei *E* wurde eine kleine dreieckige Fläche senkrecht zur optischen Axe angeschliffen. Die Ebene *ABCD*, welche die reflectirende Fläche werden sollte, wurde gegen die kleine dreieckige Fläche *E* um 30° geneigt angeschliffen, sodass die reflectirende Fläche mit der optischen Axe einen Winkel von 60° bildet.

Der Flächenwinkel *BC* war zu ungefähr 30° bestellt und weicht, wie nachträgliche Messungen ergaben, nur um wenige Minuten von diesem Werthe ab.

Die Flächenwinkel *AB* und *DC* betragen je 74° 40′.

Die Fläche *AEFD* bildet mit der reflectirenden Fläche *ABCD* ebenfalls einen Winkel von ungefähr 30° und ist der *Z*-Axe des früher gewählten Coordinatensystems, welche in *ABCD* ungefähr die durch die punktirte Linie gegebene hat, nahezu parallel.

Die Richtungsverhältnisse dieser Fläche *AEFD*, welche die Austrittsfläche werden sollte, wurden von mir in der angegebenen Weise deshalb gewählt, weil so, wie ich durch Rechnung feststellte, die Austrittsbedingungen für Licht, das an der hinteren Fläche reflectirt wird, am günstigsten werden, insbesondere für den ganzen möglicherweise von Inter-

esse werdenden Beobachtungsbereich eine totale Reflexion an *AEFD* nicht zu befürchten ist.

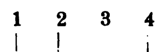
Polirt sind nur die Eintrittsfläche *EBCF*, die reflectirende Fläche *ABCD* und die Austrittsfläche *AEFD*.

Die beiden natürlichen Flächen *ABE* und *DCF* sind nicht eigens polirt, jedoch immerhin so glatt, dass es möglich wurde, die Flächenwinkel *AB* und *DC* mit dem Goneometer hinreichend genau zu bestimmen. (74° 40′.)

(Kleine Stücke natürlicher Flächen, die an den Kanten *AD* und *BC* übrig geblieben sind, sind in der Figur weggelassen.)

Die allgemeinen Erscheinungen, die man in diesem Krystalle bei einmaliger Reflexion des Lichtes an der hinteren Fläche wahrnimmt, und zu welchen man, bis man sich einmal orientirt und eingeübt hat, einer gewöhnlichen Kerze oder Gasflamme sich bedienen kann, sind folgende:

Man sieht vier Bilder der Lichtquelle, die bei dieser Anordnung der Flächen nahezu in einer Linie stehen (bei anderem Schliffe bilden sie die Ecken eines Rhombus).



Die beiden mittleren Bilder 2 und 3 gehen durcheinander hindurch, wenn man die obere Kante des Krystalles weiter gegen die Lichtquelle zu neigt, und vertauschen dann ihre Stellung und umgekehrt. Man kann sie leicht getrennt voneinander halten. Um eine bestimmte Stellung zu charakterisiren, wollen wir sagen, dass die Kante *EF* ungefähr senkrecht zum einfallenden Lichte stehen soll.

Bringt man zwischen Licht und Krystall ein Nicol so, dass sein Hauptschnitt dem des Krystalls parallel ist, so tritt in den letzteren nur Licht ein, welches parallel dem Hauptschnitte polarisirt ist, es kommen nur ausserordentliche Strahlen zu Stande. Dabei sieht man, dass die Bilder 3 und 4 verschwinden, die Bilder 1 und 2, welche bestehen bleiben, rühren also von Strahlen her, die vor der Reflexion ausserordentliche waren. Eine Drehung des Nicols um 90° bewirkt Verschwinden der Bilder 1 und 2, während 3 und 4 wieder erschienen sind; die Hauptschnitte des Nicols und des Krystalls stehen jetzt senkrecht zu einander, die Bilder 3

und 4 rühren von Strahlen her, die vor der Reflexion ordentliche waren, denn nur solche treten jetzt überhaupt ein.

Jetzt beobachten wir das an *ABCD* reflectirte, aus *AEFD* austretende Licht mit dem Nicol.

Stehen die beiden Hauptschnitte parallel, so verschwinden die Bilder 1 und 3; die Bilder 2 und 4 bleiben da, letztere bestehen also aus Strahlen, die nach der Reflexion ausserordentliche sind.

Drehung des Nicols um 90° bewirkt Verschwinden der Bilder 2 und 4, während 1 und 3 wieder erscheinen. Die Bilder 1 und 3 bestehen also aus Strahlen, die nach der Reflexion ordentliche sind.

Daraus folgt:

Die Strahlen des Bildes 3 sind vor und nach der Reflexion ordentliche; *3 ist also das ordentlich reflectirte ordentliche Bild.*

Die Strahlen des Bildes 2 sind vor und nach der Reflexion ausserordentliche; *2 ist also das ausserordentlich reflectirte ausserordentliche Bild.*

Ich will fernerhin das Bild 3 das *ordentliche Hauptbild*, das Bild 2 das *ausserordentliche Hauptbild* nennen.

Die Strahlen des Bildes 4 sind vor der Reflexion ordentliche, nach derselben ausserordentliche, das Bild rührt also von dem durch Reflexion entstandenen ausserordentlichen Theile der eingetretenen ordentlichen Strahlen her; ich will das Bild 4 *das derivirte Bild des ordentlichen Hauptbildes* nennen (da es ja von denselben eingetretenen ordentlichen Strahlen herrührt wie dieses).

Die Strahlen des Bildes 1 sind vor der Reflexion ausserordentliche, nach derselben ordentliche; das Bild besteht aus dem durch die Reflexion entstandenen ordentlichen Theile der eingetretenen ausserordentlichen Strahlen. Ich nenne das Bild 1 das *derivirte Bild des ausserordentlichen Hauptbildes.*

Sehr deutlich sieht man die beiden Grenzen der totalen Reflexion, die für ordentliche und die für ausserordentliche Strahlen; beide werden von einiger Bedeutung für die allgemeine Orientirung sein.

Wir suchen jetzt unsere vier Bilder auf, zunächst wieder so, dass die Kante *EF* ungefähr senkrecht zum eintretenden

Lichte steht, und lenken sie, um irgendwo die Beobachtung zu beginnen in das Gebiet der totalen Reflexion; jetzt drehen wir den Krystall langsam um EF als Axe, von oben gesehen umgekehrt wie die Uhrzeiger, also die Kante BC vom Lichte weg, die vier Bilder rücken weiter nach links, gehen durch die Grenze der totalen Reflexion, und drehen wir jetzt noch um etwa 10° weiter, so sehen wir, dass das Bild 3, also das ordentliche Hauptbild verschwindet, um gleich darauf, bei noch weiterer Drehung, wieder zu erscheinen. Das ausserordentliche Hauptbild (2) ändert sich dabei nicht.

Diese Verschwindungsstelle für das ordentliche Hauptbild ist aber nicht eine isolirte.

Wir machen jetzt denselben Versuch bei anderer Stellung der Kante EF, wobei diese nicht mehr senkrecht zum einfallenden Lichte steht, wir neigen E dem Lichte zu und davon ab, immer finden wir, dass das Bild 3 ungefähr 10° innerhalb der Grenze der totalen Reflexion (hier also links von ihr) verschwindet.

Oder, was dasselbe ist, wenn wir das Bild 3 an die Verschwindungsstelle bringen, so können wir bei nur einiger Uebung den Krystall mit dem Punkte E beliebig gegen das Licht und von demselben weg neigen, ohne dass das Bild 3 wieder erscheint.

Die Bilder steigen dabei auf und ab, das ordentliche Hauptbild bewegt sich auf einer ununterbrochenen Verschwindungscurve.

Ausserhalb und innerhalb dieser Curve ist ein weiteres Verschwinden des ordentlichen Hauptbildes nirgends mehr auffindbar, nicht einmal ein Schwächerwerden desselben, aus dem man allenfalls schliessen könnte, dass es bei noch weiterer Drehung verschwinden würde. Auch das ausserordentliche Hauptbild verschwindet an keiner Stelle.

Das sind die Erscheinungen an den beiden Hauptbildern. Nicht minder Charakteristisches bieten die zwei derivirten Bilder.

Zuerst *das derivirte Bild (4) des ordentlichen Hauptbildes.* Bringt man den Krystall in die schon erwähnte Stellung, Kante EF senkrecht zum einfallenden Lichte, und lässt das Bild 4 durch die zu ihm gehörige Grenze der totalen Reflexion

(es ist dies hier die weiter rechts gelegene) hindurchwandern, so tritt nur das allgemeine Stärker-, beziehungsweise Schwächerwerden des Bildes auf, je nachdem sein Licht total reflectirt wird oder nicht.

Jetzt neigt man den Krystall mit E ein wenig gegen die Lichtquelle, als welche man jetzt am besten eine Natriumflamme benutzt, indem man dabei fortwährend das 4. Bild vermittelst kurzer Drehungen um EF durch die Grenze der totalen Reflexion hindurch und wieder zurücktreten lässt. Schon bei einer Neigung von wenig Graden sieht man, dass auf der Grenze der totalen Reflexion ein zuerst ganz schmaler und zarter, nach unten spitz auslaufender Verschwindungsstreifen die ganze Natriumflamme durchzieht; dieser Verschwindungsstreifen wird breiter, je weiter man den Krystall nach vorn neigt, und verlässt bald die Grenze der totalen Reflexion, sich weiter nach links, also in das Gebiet der theilweisen Reflexion hineinziehend. Dass er sich wirklich von der Grenze der totalen Reflexion trennt und nicht durchaus in dieser verläuft, sieht man bei etwas stärkerer Neigung sehr leicht. Das derivirte Bild 4 verschwindet dann einige Grad innerhalb der totalen Reflexionsgrenze, kommt wieder zum Vorschein und geht erst dann durch dieselbe hindurch.

Man hat es also auch hier mit einer ausgedehnten Verschwindungscurve zu thun, die eine Zeit lang wenigstens nahezu mit der Grenze der totalen Reflexion gleichlaufend ist, deren Verfolgung nach der einen Richtung (hier nach unten) in das Gebiet der totalen Reflexion, wo sie vernichtet wird, nach der anderen Richtung (hier nach oben) in das Gebiet der theilweisen Reflexion führt.

Die Erscheinungen am *derivirten Bild 1 des ausserordentlichen Hauptbildes* sind gerade umgekehrt.

Bei der ursprünglichen Stellung des Krystalles (EF senkrecht eintretendem Licht) verschwindet Bild 1 im Gebiete der theilweisen Reflexion, wenige Grad links von der zugehörigen Grenze der totalen Reflexion. Je weiter vom Lichte weg man E neigt, um so weiter entfernt sich die Verschwindungsstelle von der Grenze der totalen Reflexion in das Gebiet der theilweisen hinein. Je weiter gegen das Licht zu

man E neigt, um so mehr nähert sich die Verschwindungsstelle der Grenze der totalen Reflexion, die Verschwindungslinie, die das Bild durchzieht, läuft eine Zeit lang mit dieser Grenze, wird immer schmaler und zarter und endigt schliesslich bei sehr starker Neigung oben ebenso in einer Spitze, wie die im Bilde 4 unten.

Also auch hier haben wir eine ausgedehnte zusammenhängende Verschwindungscurve, die aber nach oben in das Gebiet der totalen, nach unten in das der theilweisen Reflexion führt.

Um entscheiden zu können, mit welcher von beiden Theorien diese Verschwindungscurven im Einklange stehen, oder ob beide Annahmen dieselbe Curve geben, ist es nöthig, neuerdings einige geometrische Ableitungen vorauszuschicken.

Ich wende mich zuerst zur Verschwindungscurve des Bildes 4.

Zwei wesentliche Aenderungen gegenüber den früheren Ableitungen ergeben sich hier.

Erstens ist die reflectirte Schwingung nicht mehr die eines ordentlichen, sondern eines ausserordentlichen Strahles, denn das Bild 4 entsteht ja durch den ausserordentlich reflectirten Theil der einfallenden ordentlichen Strahlen; die einfallende Schwingung ist dagegen dieselbe wie früher.

Zweitens haben wir es jetzt mit Einfallswinkeln zu thun, die grösser als der Polarisationswinkel sind; eine von den Componenten OB und OC (Fig. 9) erleidet also genüber der anderen eine Verzögerung, die jedenfalls mehr als $^1/_4$ Wellenlänge, sogar nahezu $^1/_2$ Wellenlänge betragen wird, da wir auf der Grenze der totalen Reflexion, wo ja die Erscheinung am prägnantesten ist, schon um etwa 7° den Polarisationswinkel überschritten haben. Für das Verschwinden des derivirten Bildes haben wir nicht mehr die Bedingung, dass die Projection der reflectirten ordentlichen Schwingung mit OA zusammenfällt, sondern, wie schon früher (p. 591) bemerkt, es muss, wie Fig. 12 zeigt, wo OC' die um $\lambda/2$ verzögerte Componente ist, die Projection der reflectirten ordentlichen Schwingung nach OA' fallen, d. h. der Winkel, den OA mit

EE' bildet, muss dem Winkel, den *OA'* mit *EE'* bildet, negativ gleich sein.

a) Nach Neumann.

Projection der einfallenden ordentlichen Schwingung (OA):

$$z = \frac{y_1^2 z_0 + x_0^2 z_1}{y_1(x_0^2 + z_0^2 - z_0 z_1)} \cdot y + \text{Const.} = A_1 . y + \text{Const.}$$

Projection der reflectirten ordentlichen Schwingung (OA'):

$$z = -\frac{1}{y_1} \cdot \frac{y_1^2 z_0 + 2 x_0^2 z_0 - x_0^2 z_1}{x_0^2 - z_0^2 + z_0 z_1} \cdot y + \text{Const.} = A_2 . y + \text{Const.}$$

Gleichung von EE':

$$z = \frac{z_1 - z_0}{y_1} \cdot y + \text{Const.} = A_0 . y + \text{Const.}$$

Für den Winkel $\alpha = AOE$ ergibt sich:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{A_0 - A_1}{1 + A_0 A_1} = \frac{y_1(-y_1^2 z_0 - z_1^2 z_0 + z_1 . 2 z_0^2 - x_0^2 z_0 - z_0^3)}{y_1^2 x_0^2 + z_1^2 x_0^2 - z_1 x_0^2 z_0},$$

und für den Winkel $\alpha' = A'OE'$:

$$\operatorname{tg} \alpha' = \frac{A_0 - A_2}{1 + A_0 A_2} = \frac{y_1(y_1^2 z_0 + z_1^2 z_0 - z_1 . 2 z_0^2 + x_0^2 z_0 + z_0^3)}{y_1^2 x_0^2 + z_1^2 x_0^2 - z_1 . 3 x_0^2 z_0 + 2 x_0^2 z_0^2}.$$

Als Bedingung für das Verschwinden des derivirten Bildes des ordentlichen Hauptbildes ist also zu setzen:

$$\frac{y_1(-y_1^2 z_0 - z_1^2 z_0 + z_1 . 2 z_0^2 - x_0^2 z_0 - z_0^3)}{y_1^2 x_0^2 + z_1^2 x_0^2 - z_1 x_0^2 z_0}$$
$$= -\frac{y_1(y_1^2 z_0 + z_1^2 z_0 - z_1 2 z_0^2 + x_0^2 z_0 + z_0^3}{y_1^2 x_0^2 + z_1^2 x_0^2 - z_1 3 x_0^2 z_0 + 2 x_0^2 z_0^2}.$$

Diese Gleichung ist erfüllt: 1) für $y_1 = 0$, also in der Z-Axe, 2) für $y_1^2 z_0 + z_1^2 z_0 - z_1 . 2 z_0^2 + x_0^2 z_0 + z_0^3 = 0$, oder $y_1^2 + z_1^2 - z_1 . 2 z_0 + (x_0^2 + z_0^2) = 0$, was keine geometrische Bedeutung hat, 3) für $y_1^2 x_0^2 + z_1^2 x_0^2 - z_1 . 3 x_0^2 z_0 + 2 x_0^2 z_0^2$ $= y_1^2 x_0^2 + z_1^2 x_0^2 - z_1 x_0^2 z_0$, woraus sich ergibt:

$$z_1 . 2 x_0^2 z_0 = 2 x_0^2 z_0^2, \qquad \text{oder:}$$

(7) $$z_1 = z_0,$$

also eine im Abstande $+ z_0$ zur Y-Axe gezogene Parallele.

b) Nach Fresnel.

Projection der einfallenden ordentlichen Schwingung:

$$z = -\frac{y_1}{z_1} y + \text{Const.}$$

Projection der reflectirten ordentlichen Schwingung:

$$z = \frac{y_1}{2z_0 - z_1} \cdot y + \text{Const.}$$

$$EE': \qquad \frac{z_1 - z_0}{y_1} \cdot y + \text{Const.}$$

Hier ist also:
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{(z_1 - z_0) z_1 + y_1^2}{y_1 z_1 - (z_1 - z_0) y_1}.$$

$$\operatorname{tg} \alpha' = \frac{(z_1 - z_0)(2 z_0 - z_1) - y_1^2}{y_1 z_0}.$$

Als Bedingung für das Verschwinden des derivirten Bildes hat man daher:

$$\frac{(z_1 - z_0) z_1 + y_1^2}{y_1 z_1 - (z_1 - z_0) y_1} = -\frac{(z_1 - z_0)(2 z_0 - z_1) - y_1^2}{y_1 z_0},$$

woraus sich ergibt:

$$(z_1^2 - z_1 z_0 + y_1^2) y_1 z_0 = -(2 z_0 z_1 - 2 z_0^2 - z_1^2 + z_1 z_0 - y_1^2) y_1 z_0.$$

Diese Gleichung ist wieder erfüllt:

1) für $y_1 = 0$, also die Z-Axe,

2) für $z_1^2 - z_1 z_0 + y_1^2 = 2 z_0 z_1 + 2 z_0^2 + z_1^2 - z_1 z_0 + y_1^2$,

woraus wieder:

(8) $$z_1 = z_0$$ entsteht.

Nach beiden Annahmen also müsste das derivirte Bild des ordentlichen Hauptbildes auf einer im Abstande $+ z_0$ zur Y-Axe gezogenen Parallen verschwinden.

Die beiden hier wirklich zusammenfallenden Verschwindungslinien haben natürlich innerhalb des Polarisationswinkels und ausserhalb der Grenze der totalen Reflexion keine Gültigkeit. Aber auch zwischen diesen beiden Grenzen werden sie alterirt werden und nach innen oder nach aussen, nach oben oder unten deformirt werden. Eine Verschiebung nach innen oder aussen würde sich nicht bemerklich machen, da die ursprünglichen Curven gerade Linien sind, die gerade in dieser Richtung ziehen, wohl aber eine Deformation nach oben oder unten. Wie gross eine solche ausfallen muss, kann man nicht sagen, solange man die dazu nothwendigen Reflexionsformeln für innere Reflexion nicht kennt. Das aber kann man sagen, dass die Deformation um so stärker sein muss, je weiter ein Punkt der Verschwindungslinie von der Grenze der totalen Reflexion entfernt ist, dass auf dieser Grenze selbst, wo alles Licht reflectirt wird, die von einer Schwächung der Componenten *OB* oder *OC'* herrührende

Deformation verschwinden muss, und endlich, dass, wenn beim ordentlichen Hauptbilde eine Verschiebung der Curve nach unten eintritt, hier, wo dieselben Verhältnisse maassgebend sind, ebenfalls eine solche nach unten eintreten muss, um so stärker, je weiter innen der Einfallspunkt liegt.

Einstweilen bemerke ich, dass eine solche Deformation wirklich eintritt, und zwar nach unten, wie aus der p. 604 mitgetheilten Beobachtung zu ersehen ist. Die Curve wird in dem weit hinter der YZ-Ebene liegenden Bilde von links oben nach rechts unten gehend gesehen, geht also in der YZ-Ebene von rechts unten nach links oben, oder von innen und unten nach aussen und oben.

Soviel von den beiden Bildern, die von einfallenden ordentlichen Strahlen herrühren. In ganz ähnlicher Weise könnten auch die Bedingungen für das Verschwinden der beiden von ausserordentlichen einfallenden Strahlen herrührenden Bilder, für das ausserordentliche Hauptbild und das von ihm derivirte Bild aufgestellt werden. Da man es jedoch hier mit ausserordentlichen Strahlen zu thun hat, so werden die Formeln insbesondere beim derivirten Bilde recht verwickelt, ohne besseren Aufschluss zu geben, als man durch einfache Ueberlegung auch ohne Formeln bekommen kann.

Um zuerst vom ausserordentlichen Hauptbilde zu sprechen, so würde dieses verschwinden, wenn die Projection der einfallenden ausserordentlichen Schwingung parallel ist der Projection der reflectirten Schwingung im ordentlichen Theile des ausserordentlichen Strahles.

Es stimmen nun näherungsweise überein nach Fresnel'scher Annahme:

Einfallende ausserordentliche Schwingung des ausserordentlichen Strahles mit

Neumann'scher einfallender ordentlicher Schwingung des ordentlichen Strahles.

Reflectirte ordentliche Schwingung des ordentlichen Theiles mit

Fresnel'scher reflectirter ordentlicher Schwingung des ordentlichen Strahles.

Nach Fresnel wäre zu setzen:

$$\frac{y_1^2 z_0 + x_0^2 z_1}{y_1 (x_0^2 + z_0^2 - z_0 z_1)} = \frac{y_1}{(2 z_0 - z_1)}.$$

Umgekehrt nach Neumann:

$$-\frac{y_1}{z_1} = -\frac{1}{y_1} \cdot \frac{y_1^2 z_0 + 2 x_0^2 z_0 - x_0^2 z_1}{x_0^2 - z_0^2 + z_0 z_1}.$$

Diese Bedingungen stimmen mit denen auf p. 597 für das Verschwinden des ordentlichen Hauptbildes überein und geben wie dort eine Ellipse. Da aber hier Fresnel'sche und Neumann'sche Schwingung miteinander vertauscht wurden, so wird, wenn dort nach Fresnel'scher Annahme die Componente *OB* (Fig. 9) stärker geschwächt wird als *OC*, hier *OC* im Verhältnisse kürzer werden als *OB* und entsprechend ebenso nach Neumann'scher Annahme das Umgekehrte eintreten wie dort. Wenn also dort die Curve nach innen gedrängt wurde, so muss sie hier nach aussen gedrängt werden, und dabei kommt sie immer weiter in ein Bereich, wo sie einfach nicht mehr gilt, sie würde schon jenseits des Polarisationswinkels liegen.

Daraus erklärt sich sofort, warum ein Verschwinden des ausserordentlichen Hauptbildes nicht bemerkt werden kann.

Man hätte auch so schliessen können:

Das Verschwinden des ordentlichen Hauptbildes hängt blos von der Richtung der Schwingungen in einem einfallenden ordentlichen und dem dazu gehörigen reflectirten ausserordentlichen Strahle ab. Ist nun (Fig. 13) *OA* ein einfallender ordentlicher Strahl und *OE* sein reflectirter ausserordentlicher Theil, und ist *A* gerade eine Stelle, wo das ordentliche Hauptbild verschwindet, so könnte man sich umgekehrt *EA* als einfallenden ordentlichen Strahl denken und *AO* als seinen reflectirten ordentlichen Theil. Die beiden Strahlen liegen ebenso zu einander wie vorher, also auch ihre Schwingungen. Die Schwingungsprojection von *EA* ist wie vorher der von *AO* parallel, es würde dann das ausserordentliche Hauptbild verschwinden. Wenn man aber *EA* jetzt als einfallenden Strahl betrachtet, so heisst das, man hat die reflectirende Fläche, die *YZ* Ebene um 180° um die *X*-Axe herumgedreht und mit ihr auch die früher gefundene Verschwindungscurve. Läge diese symmetrisch sowohl zur *Y*- als zur *Z*-Axe, und würde sie durch keine anderen Umstände alterirt, so müssten

die beiden Verschwindungscurven, die des ordentlichen und die des ausserordentlichen Hauptbildes gleichzeitig auftreten, die letztere etwas weiter links im Gesichtsfelde, da EA unter etwas grösserem Winkel einfällt als OA.

Eine ganz ähnliche Ueberlegung führt zum Resultate, dass auch die Verschwindungscurve für das vom ausserordentlichen Hauptbilde derivirte Bild symmetrisch zu der des schon behandelten derivirten Bildes liegen muss, und dies scheint mir eine hübsche Bestätigung zu erhalten durch die schon p. 604 angeführte Beobachtung, welche zeigt, dass für das Bild (1) die Erscheinungen gerade umgekehrt sind, wie für das Bild (4).

Nach dem bisher Gesagten kann noch keine Entscheidung darüber gegeben werden, ob Fresnel, Neumann oder Maxwell Recht behält. Wo Bilder verschwinden, fallen Fresnel'sche und Neumann'sche Curve mindestens sehr nahe zusammen, es verschwindet dort magnetische und electrische Schwingung gleichzeitig.

Nun zeigte es sich aber in einem anderen Kalkspathkrystalle, der ganz ähnlich dem bisher gebrauchten geschliffen ist, nur bildet in ihm die optische Axe mit der reflectirenden Fläche einen Winkel von 30°, dass in diesem das ordentliche Hauptbild *nicht ganz verschwindet, sondern blos schwächer wird.*

Wie schon erwähnt, fallen die beiden Verschwindungscurven für das ordentliche Hauptbild nicht ganz zusammen, sondern liegen einander blos mehr oder weniger nah. Liegen sie nun verhältnissmässig weit auseinander, so müsste, wenn Fresnel oder Neumann Recht hätte, auf einer der beiden Curven das ordentliche Hauptbild ganz verschwinden. Hat keiner von beiden Recht, sondern ist das Verschwinden der magnetischen und electrischen Schwingung gleichzeitig nöthig, so wird zwischen den beiden Curven ein Schwächerwerden des Bildes zu erwarten sein, da ja das Verschwinden, auch wenn die beiden Curven zusammenfallen, auf denselben nicht plötzlich eintritt, sondern in der Nähe derselben durch Schwächerwerden eingeleitet wird.

Ich glaube also, aus der zuletzt mitgetheilten Beobachtung schliessen zu müssen, dass in der That weder die

Fresnel'sche, noch die Neumann'sche Schwingung allein Lichtträger ist, sondern beide zusammen gleichberechtigt und gleichverantwortlich auftreten, d. h. ich halte die besprochene Erscheinung für einen Beweis der Maxwell'schen Theorie.

Messende Beobachtung.

Es kommt darauf an, für einen einfallenden Strahl den Punkt $y_1 z_1$ zu finden, in dem er die reflectirende Fläche trifft.

Für einen einfallenden ordentlichen Strahl, der an der *YZ*-Ebene theilweise reflectirt, theilweise gebrochen wird, fallen Reflexions- und Brechungsebene zusammen.

Bestimmt man den Brechungswinkel r, also den Winkel, den der austretende ordentliche Strahl mit der Normalen bildet, so kann man den Einfallswinkel i rechnen; der Punkt $y_1 z_1$ liegt dann in der *YZ*-Ebene auf einem Kreise, der um den Coordinatenanfangspunkt, als welchen ich mir den Mittelpunkt der Neumann'schen und Fresnel'schen Verschwindungscurve denke (das ist der Punkt mit den Coordinaten $y = 0$, $z = z_0$ nach dem ursprünglichen System), gelegt ist, auf welchem alle einfallende Strahlen den Einfallswinkel i haben.

Bestimmt man ferner den Winkel, den die Brechungsebene des austretenden Strahles mit der in der *YZ*-Ebene gelegenen *Y*-Axe bildet, so ist dies gleichzeitig der Winkel zwischen Einfallsebene und *Y*-Axe und auch zwischen der *YZ*-Spur der ersteren und der *Y*-Axe.

Auf dieser *YZ*-Spur liegt dann ebenfalls der Punkt $y_1 z_1$ und seine wahre Stelle ist der Durchschnitt der *YZ*-Spur der Einfallsebene mit dem vorhin genannten Kreise. Da naturgemäss nur das auf der einen Seite der *Z*-Axe gelegene Gebiet beobachtet werden kann, so kann kein Zweifel bestehen, welcher von den beiden möglichen Schnittpunkten der richtige ist.

Man braucht also blos den Brechungswinkel r und den Winkel v zwischen Brechungsebene und *Y*-Axe zu bestimmen. Ersteres bietet keine Schwierigkeit. Um letzteres zu können, muss man sich erst über die Lage der *Y*-Axe auf der Fläche *ABCD* des Krystalles (Fig. 11) orientiren.

Die Fläche AEB ist eine natürliche, man kennt also den Winkel, den sie mit der optischen Axe bildet, hier also mit der in der XZ-Ebene gelegenen Geraden OL der Fig. 10. Die Gleichung dieser Geraden ist ebenfalls bekannt, da $ZOL = 60^0$ sein soll.

Der Flächenwinkel AB zwischen der YZ-Ebene und der Ebene AEB ist gemessen ($74^0\ 40'$).

Aus diesen Daten kann man die Gleichung einer Ebene aufstellen, die parallel der Ebene AEB ist, somit auch die Gleichung ihrer YZ-Spur und den Winkel, den diese mit der Y-Axe bildet, oder, was dasselbe ist, den Winkel, den die Kante AB oder die Kante DC mit der Y-Axe bildet. Ich finde diesen Winkel durch eine hier nicht zu wiederholende, mehrfach durchgesehene Rechnung: $\varrho = 7^0\ 27'$.

Man braucht also blos den Winkel (τ) zwischen der Brechungsebene und einer der Kanten AB oder DC zu messen, um aus diesem und dem Winkel ϱ den verlangten Winkel v berechnen zu können. Es ist einfach: $v = \tau - \varrho$.

Die Versuche wurden so angeordnet:

Der Krystall wird mit Wachs auf ein Glastäfelchen aufgesetzt und kann da in jeder beliebigen Stellung fixirt werden; mit diesem steht er auf dem Tischchen des Goniometers und wird mit Hülfe des beleuchteten Fadenkreuzes so orientirt, dass die Austrittsebene $ABCD$ senkrecht zum Fernrohr steht. Die Kanten AB und DE können dabei jede beliebige Richtung gegen die Ebene des Tischchens erhalten. Ich hatte dabei ohne besondere Absicht bei den ersten Beobachtungen den Krystall mit der Fläche AEB auf das Wachs gesetzt und habe diese Anordnung dann auch beibehalten.

Das Spaltrohr ist vom Goniometer abgenommen, an einem besonderen Stativ befestigt und kann in beliebiger Lage vor eine Lichtquelle gebracht werden.

Nachdem die Ebene $ABCD$ senkrecht zur Ebene des Tischchens, also auch senkrecht zum Fernrohr orientirt ist, lasse ich durch das Spaltrohr paralleles Licht in $EBCF$ eintreten und suche das aus $ABCD$ austretende ordentliche Bild des Spaltes auf. Im allgemeinen ist die Austrittsebene noch nicht parallel der Ebene des Tischchens, um mich kurz

auszudrücken, noch nicht horizontal. Durch Höher- oder Tieferstellen der Lichtquelle aber kann man das erreichen. Man verschiebt diese und das zugehörige Spaltrohr so lange, bis das austretende ordentliche Spaltbild mit dem Fernrohre gesehen werden kann, und seine Mitte dabei mit dem Fadenkreuze zusammenfällt. Jetzt kann der Brechungswinkel gemessen werden.

Die Messung des Winkels τ wurde so bewerkstelligt.

Eine Kreisscheibe ist an ihrem Rande mit einer Gradtheilung versehen; ihre Mitte ist durchbohrt und mit einem Lager versehen, in welches ein kurzes Metallrohr leicht drehbar eingeschoben werden kann. Auf der Seite der Gradeintheilung trägt das Rohr zwei Metallstreifen, deren mit Marken versehene Enden an der Theilung bei Umdrehung des Rohres entlang gleiten; auf der anderen Seite ist über die Mitte der Rohröffnung ein dünner Faden gespannt.

Die Scheibe ist mit einem Fusse versehen und wird zum Zwecke der Messung so vor den bereits senkrecht orientirten Krystall gestellt, dass die Scheibenebene der Ebene *ABCD* parallel ist. Durch Drehung des Rohres wird der Faden horizontal gestellt, sodass er der Ebene des Tischchens parallel ist, wonach auf beiden Seiten an den Zeigermarken abgelesen wird. Hierauf wird durch Drehung des Rohres der Faden mit der Kante *DC* zur Coincidenz gebracht und neuerdings abgelesen. Die Differenz beider Ablesungen gibt unmittelbar τ. Ich verhehle mir durchaus nicht, dass dieses Verfahren mancher Vervollkommnung fähig wäre; es gibt indessen bei einiger Uebung hinreichende Genauigkeit.

I. Messung für das ordentliche Hauptbild.

Der Krystall wurde auf die oben angegebene Weise orientirt, durch Drehung um die verticale Axe des Tischchens das ordentliche Hauptbild zum Verschwinden gebracht, bezw. die Verschwindungsstelle in die Mitte des Spaltbildes dirigirt, dann r und τ gemessen. Da der Krystall verkehrt auf dem Tischchen steht, ist für v statt $\tau - \varrho$ zu setzen $\varrho - \tau$, damit einem positiven z auch positives v entspreche.

Aus r wurde i berechnet nach $\sin i = \sin r / n$; für n der Brechungsquotient des ordentlichen Strahles 1,658 für gelbes Licht (wofür alle Messungen gelten) gesetzt.

1)	$\tau = 28^\circ\ 9'$;	$r = 41^\circ\ 10'\ -''$,
	$v = -21\ \ 27$;	$i = 23\ \ 23\ \ 30$.
2)	$\tau = 21\ \ 25$;	$r = 41\ \ 0\ \ 30$;
	$v = -13\ \ 48$;	$i = 23\ \ 18\ \ 50$.
3)	$\tau = 4\ \ 20$;	$r = 41\ \ 16\ \ 30$;
	$v = +3\ \ 7$;	$i = 23\ \ 27\ \ 20$.
4)	$\tau = -5\ \ 30$;	$r = 41\ \ 30\ \ -$;
	$v = +12\ \ 57$;	$i = 23\ \ 33\ \ 20$.
5)	$\tau = -7\ \ 48$;	$r = 41\ \ 39\ \ 30$;
	$v = +15\ \ 5$;	$i = 23\ \ 38\ \ 10$.
6)	$\tau = -17^\circ\ 36$;	$r = 43\ \ 19\ \ 30$;
	$v = +25\ \ 31$;	$i = 24\ \ 26\ \ 50$.
7)	$\tau = -23\ \ 30$;	$r = 45\ \ 14\ \ -$;
	$v = +20\ \ 47$;	$i = 25\ \ 21\ \ 20$.
6)	$\tau = -38\ \ 10$;	$r = 48\ \ 26\ \ -$;
	$v = +45\ \ 37$;	$i = 26\ \ 49\ \ 30$.

Noch in demselben Sinne weiter geführte Messungen werden immer schwieriger und unzuverlässiger und zuletzt unmöglich, da jetzt in das Beobachtungsfeld eine Menge anderer Bilder eintreten, die zum Theil einer mehrfachen Reflexion angehören, und weil endlich totale Reflexion an *AEFD* kein Licht mehr austreten lässt.

Man erkennt übrigens recht gut den Gang der Verschwindungscurve.

In Nr. 1) und 2) ist z_1 negativ, also unterhalb der *Y*-Axe, geht durch 0 und ist von Nr. 3) ab positiv. Der Einfallswinkel wird, je näher z_1 der *Y*-Axe von beiden Seiten her rückt, um so kleiner, um so kürzer wird also der Radius-vector der Curve. Wir werden es also in der That mit einer ellipsenähnlichen Curve zu thun haben, deren kleine Axe unterhalb der *Y*-Axe liegt.

Die Curve erscheint in der That, wie erwartet werden musste, nach innen gedrängt, ausserdem aber auch nach unten verschoben, woraus, wie schon bemerkt, auch folgt, dass die Curve des derivirten Bildes nach unten verschoben sein muss, um so stärker, je weiter innen einer ihrer Punkte liegt.

II. Das derivirte Bild des ordentlichen Hauptbildes.

Ein Theil der Verschwindungscurve fällt mit der Grenze der totalen Reflexion zusammen. Es ist indessen nicht leicht, zu constatiren, wo gerade die Curve in den Kreis der totalen Reflexion eintritt, und wo sie ihn wieder verlässt. In dieser Hinsicht angestellte ungefähre Messungen ergaben, dass für $v = -46^0$ der Verschwindungspunkt noch ziemlich weit innerhalb der Grenze der totalen Reflexion ist; es ist hier $r = 69^0\,22'$, $i = 34^0\,22'$, also der Verschwindungspunkt ungefähr 3^0 innerhalb der mehrgenannten Grenze.

Etwa bei $v = -2^0$ tritt die Verschwindungscurve in letztere ein, und bei $v = +37^0$ bis 38^0 verlässt sie dieselbe wieder und ist nicht mehr sichtbar, nachdem sie in eine feine Spitze ausgelaufen ist.

Dabei ist zu bemerken, dass bei $v = +37^0$ bis 38^0 auch die letzte Spur der Verschwindungscurve die Grenze der totalen Reflexion verlassen hat. Die Curve selbst ist ja nicht scharf abgegrenzt, sondern auf beiden Seiten allmählich sich verlierend. Wirkliches Auslöschen des Lichtes tritt freilich nur im Kern der Curve ein, zu beiden Seiten wird es blos schwächer, und es ist recht schwer zu entscheiden, wo gerade das Licht vollständig verschwindet. Denn ist die Lichtquelle ziemlich schwach, so verschwindet ein Bild dem Auge früher, als es den Curvenkern erreicht hat, ist sie dagegen sehr intensiv, so blenden die übrig bleibenden drei Bilder dermassen, dass man wieder nicht mit Sicherheit die Stelle absoluten Verschwindens anzugeben weiss.

Wenn vorhin gesagt wurde, dass die Curve für $v = 37^0$ die Grenze der totalen Reflexion verlässt, so ist natürlich der Kern der Curve durch diese schon früher hindurchgegangen. Jenseit dieser Grenze ist eine Curve nicht mehr sichtbar, und daher erklärt sich das schliessliche scheinbare Auslaufen in eine Spitze.

Eine besondere Messung muss ich noch erwähnen. Mit ziemlicher Sicherheit kann ich sagen, dass das derivirte Bild gerade auf der Grenze der totalen Reflexion verschwindet für $r = -6^0\,24'$, also $v = +1^0\,3'$.

Nimmt man den Punkt $z_1 = z_0$, $y_1 = 0$ zum Coordinaten-

mittelpunkt, so wird die Gleichung der yz-Spur der Einfallsebene hier:

(9) $$z = y \,.\, \mathrm{tg}\, 1^0 3', \text{ oder } z = y \,.\, 0{,}018\,328.$$

Der Verschwindungspunkt liegt auch auf der Grenze der totalen Reflexion.

Für solche muss $\sin\psi$ (Fig. 10) dem Brechungsexponenten des ordentlichen Strahles gleich sein; da:

$$\cos\psi = \frac{x_0}{\sqrt{x_0^2 + y_1^2 + (z_0 - z^1)^2}} \quad \text{ist,}$$

so ist: $$\sin^2\psi = 1 - \frac{x_0^2}{x_0^2 + y_1^2 + (z_0 - z_1)^2};$$

es muss also: $$1 - \frac{x_0^2}{x_0^2 + y_1 2 + (z_0 - z_1)^2} = n^2 \quad \text{sein,}$$

woraus als Gleichung für die Curve totaler Reflexion sich ergibt: $$y_1^2 + z_1^2 - z_1\, 2 \,.\, z_0 = \frac{n^2}{1 - n^2} x_0^2 - z_0^2.$$

Für Kalkspath und die Linie D des Spectrums ist:

$$n = \frac{1}{1{,}658}, \text{ sodass die Rechnung gibt:}$$

$$y_1^2 + z_1^2 - z_1 \,.\, 2\, z_0 = 0{,}57\, x_0^2 - z_0^2,$$

welche Gleichung durch Substitution von $z_1 = z_1 + z_0$ auf den Mittelpunkt und auf das soeben eingeführte Coordinatensystem reducirt wird und dann:

(10) $$y_1^2 + z_1^2 = 0{,}57\, x_0^2 \quad \text{lautet.}$$

Da die optische Axe mit der YZ-Ebene einen Winkel von 60^0 bildet, so ist, wenn wir $z_0 = 1$ setzen:

$$x_0 = \mathrm{ctg}\, 30^0 = 1{,}732;\; x_0^2 = 3.$$

Gleichung (10) wird dadurch:

(11) $$y_1^2 + z_1^2 = 1{,}3077^2.$$

Aus (9) und (11) findet man den Punkt $y_1\, z_1$, für den das derivirte Bild verschwindet, nämlich:

$$y_1 = 1{,}3072,\; z_1 = 0{,}023\,959,$$

oder nach dem alten Coordinatensystem rund:

$$y_1 = 1{,}31,\; z_1 = 1{,}02,$$

was mit der Gleichung (7) gut übereinstimmt.

Es ist doch bemerkenswerth, dass die beobachtete Verschwindungscurve mit der gerechneten gerade da gut übereinstimmt, wo eine Modification der Curve durch theilweise

Reflexion nicht mehr stattfinden kann, nämlich auf der Grenze der totalen Reflexion, wo höchstens noch der Umstand die Curve alteriren kann, dass die Componente OC vielleicht noch nicht ganz um $\lambda/4$ gegen OB verzögert ist.

Ja, es könnten sogar genaue Messungen der Verschwindungsstelle auf der Grenze der Totalreflexion dazu dienen, die Grösse der relativen Verzögerung einer der beiden Componenten aus der Differenz zwischen dem beobachteten und dem aus (7) sich ergebenden Verschwindungspunkte zu rechnen, woraus dann wieder Schlüsse auf die Ellipticitätsconstante des Kalkspaths bei innerer Reflexion gezogen werden könnten.

In ähnlicher Weise könnte der Unterschied zwischen berechneten und beobachteten Verschwindungscurven des ordentlichen Hauptbildes zur Feststellung der Reflexionsgesetze bei innerer Reflexion benutzt werden, wenn die Ellipticitätsconstante bereits feststeht. Man müsste dann nur die beiden Gleichungen (4) und (5) bequem handhaben können. Da deren Hauptcomplication in den Grössen x_3, y_3 und z_3 liegt, so möchte ich, obwohl dies nicht in strengem Zusammenhange mit vorliegender Arbeit steht, noch kurz angeben, dass diese Grössen für einen bestimmt geschliffenen Krystall eine verhältnissmässig bequeme, der Rechnung und weiteren analytischen Behandlung zugänglichere Form annehmen.

Für den hier ausschliesslich gebrauchten Krystall, in dem die optische Axe mit der reflectirenden Fläche 60° einschliesst, ist $z_0 = 1$, $x_0 = 1{,}732$.

Für a und c haben wir die reciproken Werthe der zwei Brechungsexponenten des Kalkspathes für gelbes Licht zu setzen, also:

$$a = \frac{1}{1{,}487} = 0{,}67250, \qquad c = \frac{1}{1{,}658} = 0{,}60314.$$

Die einzelnen Theile der Gleichung für z_3 kann man nach Potenzen von y_1 und z_1 ordnen, deren Coëfficienten rechnen und die gleichnamigen Potenzen zusammenziehen. Man erhält dadurch:

$$z_3 = -0{,}20405 \,.\, y_1 + 0{,}20405 \,.\, z_1 + \sqrt{-0{,}10047\, y_1^2 z_1^2 + 0{,}20095\, y_1^2 z_1 + 0{,}02978\, y_1^2 + 0{,}25719\, z_1^2 - 0{,}51488\, z_1 + 1{,}02876};$$

ferner: $x_3 = 0{,}49989 \,.\, y_1 - 0{,}49989 \,.\, y_1 z_1 + 0{,}71777 \,.\, z_3$

und $$y_3 = 0{,}74983 \,.\, y_1 .$$

Ich muss noch sagen, dass ich mir wohl überlegt habe, ob nicht das beobachtete Verschwinden einzelner Bilder aus einem anderen Gesichtspunkte sich erklären liesse. Ich konnte mir jedoch schlechterdings auf keine andere Weise die Sache erklären. Totale Reflexion an der Austrittsfläche ist ausgeschlossen, denn erstens ist letztere so gewählt worden, dass im kritischen Beobachtungsgebiet eine solche nicht eintritt, zweitens erscheinen ja die Bilder auf der anderen Seite der Verschwindungscurve wieder, drittens bleiben die anderen drei Bilder, wenn eines verschwindet, ganz unbehelligt.

Man könnte ferner daran denken, dass bei Strahlen, die unter dem Polarisationswinkel einfallen, die eine Componente OB oder OC vollständig austritt; die andere aber wird dann ja doch in zwei Componenten zerlegt, von denen die eine einen ordentlichen, die andere einen ausserordentlichen Strahl zur Folge hat.

Wenn man bedenkt, dass in vorliegender Arbeit nicht zuerst die Curven gesehen wurden und dann nach einer Erklärung derselben gesucht wurde, sondern dass zum Zwecke des Entscheids über die streitigen Ansichten zuerst Verschwindungscurven berechnet, dann wirklich solche aufgefunden wurden, zwar nicht an Stellen, die vollständig mit der Rechnung übereinstimmen; dass aber von vornherein aus theoretischen Gründen eine völlige Uebereinstimmung als ein gar nicht zu erwartendes Ereigniss angegeben war, und endlich, dass die Art der Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung plausibel gemacht werden konnte, wenn auch über den Grad der Abweichung rechnerisch noch nichts gesagt werden kann, so darf man wohl die Richtigkeit der Behandlung des Stoffes annehmen.

Sollte es trotzdem noch möglich werden, die Verschwindungscurven auf andere Weise zu erklären, so bleibt der Arbeit, glaube ich, dennoch der Werth, dass in ihr Erscheinungen aufgefunden wurden, die für die Charakterisirung der Lichtvorgänge bei innerer Reflexion und das, was aus solchen auf Lichttheorie und Constitution des Krystalles geschlossen werden kann, von Bedeutung sein werden.

VII. *Ueber den allmählichen Uebergang der Gasspectra in ihre verschiedenen Formen;* *von A. Wüllner.*

(Aus den Sitzungsber. der Königl. Preuss. Acad. der Wiss. zu Berlin vom 25. Juli 1889; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

1. Vor zehn Jahren habe ich gezeigt,[1]) dass man das gewöhnliche Bandenspectrum des Stickstoffs durch stets weiter getriebene Verdünnung des Gases in ein Spectrum verwandeln kann, dessen Maxima im Grünen und Blauen an ganz anderen Stellen liegen, als im gewöhnlichen Bandenspectrum; ich zeigte damals, dass diese Umwandlung eine allmähliche ist, dass man das allmähliche Hellerwerden der neuen Maxima bei schrittweise fortschreitender Verdünnung des Gases verfolgen kann. Als letzter Rest des Spectrums bei der stärksten erreichten Verdünnung blieben wesentlich diese Maxima als helle Linien übrig, deshalb nannte ich das Spectrum ein Linienspectrum des Stickstoffs. In diesem Spectrum fand sich schon eine nicht unerhebliche Zahl von Linien des Plücker'schen Linienspectrums, von denen ich unter anderen die allmähliche Entwickelung der beiden charakteristischen hellen Linien mit den Wellenlängen 500,8 und 500,4 beschrieben habe. Gerade in diesem allmählichen Hervortreten der im gewöhnlichen Bandenspectrum nicht vorhandenen Maxima, welche man, sobald ihre Helligkeit gross genug geworden ist, als aus einzelnen Linien zusammengesetzt erkennt, sah ich einen Beweis dafür,[2]) dass ein so qualitativer Unterschied zwischen den von Plücker als

---

1) Wüllner, Wied. Ann. 8. p. 590. 1879.

2) Hr. Kayser hat diese meine Beobachtungen ganz übersehen, wenn er in seiner 1883 erschienenen Spectralanalyse noch behauptet, der Uebergang vom Bandenspectrum zum Linienspectrum sei stets ein sprungweiser, und dies als Beweis dafür ansieht, dass es andere Molecüle seien, welche das Bandenspectrum, andere, welche das Linienspectrum liefern. Auch Hr. Hasselberg scheint von dem Inhalte meiner Abhandlung nur eine sehr unvollständige Kenntniss gehabt zu haben, wenn er in seiner Abhandlung zur Spectroskopie des Stickstoffs (Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg (7) 32. 1885) meint, dass bei meinen Versuchen der Stickstoff nach Durchgang durch ein Zwischenstadium in seine Atome zerfallen sei.

Spectra erster und zweiter Ordnung bezeichneten Spectren nicht vorhanden ist, wie die Auffassung es verlangt, dass das eine Spectrum den Molecülen, das andere den Atomen, wie sie durch eine Zerreissung der Molecüle entstehen, entspricht. Es schien mir das vielmehr zu beweisen, dass wir in dem beobachteten Spectrum eben jenes Licht wahrnehmen, wie es von den Gasmolecülen je nach der Temperatur, sowie Dicke und Dichte der strahlenden Schicht mit solcher Intensität ausgesandt wird, dass wir es in dem durch Zerlegung des ausgesandten Lichtes entworfenen Spectrum wahrnehmen können.[1])

Im vergangenen Winter habe ich die Frage der Veränderlichkeit der Gasspectra neuerdings experimentell verfolgt, insbesondere um zu versuchen, ob sich nicht auch jene Linien des Plücker'schen Linienspectrums allmählich hervorrufen liessen, welche sich in dem damals von mir beschriebenen Spectrum noch nicht fanden, allgemeiner ob sich nicht ein stetiger Uebergang der verschiedenen Formen der Spectra der Gase erreichen lasse.

Da nach der von mir vertretenen Auffassung der Spectra die Linienspectra so zu sagen unvollständige Spectra sind, die uns in der beschränkten Zahl von hellen Linien nur die intensivsten der von den Gasen ausgesandten Wellen zeigen, weil sie nur von der durch den Funken getroffenen Molecülreihe ausgesandt werden, so handelte es sich für mich vorzugsweise darum, zu versuchen, ob es nicht möglich sei, dickere Schichten der Gase auf erheblich verschiedene Temperaturen zu bringen. Die dickeren Schichten müssen nach meiner Auffassung das vollständige Spectrum liefern, also auch zeigen, wenn es gelingen sollte, die dickeren Gasschichten auf jene Temperatur zu bringen, bei welcher die Linien des Linienspectrums sich zeigen, ob in der That dann das Spectrum nur aus diesen besteht, wie es Ångström und seine Nachfolger wollen, oder ob die Linien in der That nur die hellsten eines vollständigen Spectrums sind.

2. Ich benutzte zu diesen Versuchen Spectralröhren mit longitudinaler Durchsicht und einer bis 150 cm gehenden

1) Man sehe auch Wüllner, Wied. Ann. 34. p. 647. 1888.

Länge. Es wurden hauptsächlich vier solcher Röhren angewandt, deren lichte Weite 2 cm, 1 cm, 0,5 cm und 0,25 cm betrug. Die Röhren waren doppelt T-förmig, sodass sich die Electroden stets seitlich von der strahlenden Schicht und etwa 5 cm von derselben entfernt befanden. Die 0,25 cm weite Röhre hatte drei Paare von Electroden, zwei an den Enden, eines in der Mitte, sodass bei dieser Röhre als strahlende Schicht eine Länge von 75 cm oder 150 cm benutzt werden konnte. Bei gewissen Drucken wurde nämlich durch Verwendung der ganzen Rohrlänge der Strom so geschwächt, dass das von der Röhre ausgesandte Licht bei Benutzung der halben Rohrlänge heller war, als bei Benutzung der ganzen. Die Röhren waren nebeneinander gelegt und durch angeschmolzene Verbindungsröhren unter sich und mit einer Töpler'schen Luftpumpe verbunden. Vor den Röhren, aber durch ein Quecksilberventil von ihnen getrennt, befand sich ein grösserer Behälter, ein etwa 3 cm weites Barometer, das mit Gasen gefüllt werden konnte. In dem Barometer war eine Eisendrahtspirale in der von mir früher[1]) beschriebenen Weise angebracht, zu dem Zwecke, um durch längeres Glühen derselben die Luft vom Sauerstoff befreien zu können. Um den Behälter mit trockenen reinen Gasen füllen zu können, war vor demselben die von Hrn. Cornu[2]) beschriebene Vorrichtung angebracht und zwischen dieser und dem Behälter ein langes Rohr mit wasserfreier Phosphorsäure. Zwischen dem erwähnten Quecksilberventil und den Spectralröhren war, ebenfalls nach dem Vorschlage des Hrn. Cornu, eine mit Schwefelstücken und eine mit blanken Kupferspähnen gefüllte U-Röhre eingeschaltet, um Quecksilberdämpfe aus den Spectralralröhren fern zu halten. Die Verbindung der Spectralröhren mit der Pumpe war so geführt, das dasselbe Röhrensystem mit Schwefel und Kupferspähnen die Pumpe von den Spectralröhren trennte.

Bei den Versuchen mit Luft und Stickstoff wurde der an der Cornu'schen Vorrichtung angesetzte Wasserzersetzungsapparat nicht gefüllt, man liess einfach, nachdem bei gesenk-

---

1) Wüllner, Pogg. Ann. 149. p. 103. 1873.

2) Cornu, D'Almeida Journ. de phys. (2) 5. p. 100 u. 341. 1886.

tem Quecksilberventil die ganze Zusammenstellung möglichst vollständig ausgepumpt war, durch das Rohr des Wasserzersetzungsapparates Luft hindurch gehen, um den Behälter mit trockener Luft zu füllen.

Die Beobachtungen des Stickstoffspectrums wurden zuerst mit trockener Luft, später unter Verwendung von Stickstoff durchgeführt, indem die Luft durch längeres Glühen der Eisendrahtspirale vom Sauerstoff befreit wurde. Ob der Stickstoff ganz vollständig vom Sauerstoff befreit war, weiss ich nicht, indess hat die Anwesenheit einer geringen Menge Sauerstoff bekanntlich keinen Einfluss auf die Spectralerscheinungen.

3. Spectra des Stickstoffs. — Das Bandenspectrum, das diese langen Röhren bei Anwendung eines kräftigen Inductionsstromes und bei dem für die Entwickelung des Spectrums günstigsten Gasdrucke geben, ist von einer sehr grossen Helligkeit, auch in dem 2 cm weiten Rohr, sodass man in dem Spectrum sehr viel mehr Einzelheiten erkennen kann, als in den gewöhnlichen Spectralröhren. Man erkennt sofort, was übrigens schon Hr. Hasselberg in seiner vorhin erwähnten Abhandlung: „Zur Spectroskopie des Stickstoffs“, gezeigt hat, dass die Banden sich aus einzelnen Linien der verschiedensten Helligkeitsgrade zusammensetzen, dass also auch diese Spectra Linienspectra sind. Die Verlängerung der strahlenden Schicht bewirkt keine Verbreiterung der Linien, sondern lässt ihnen ihre volle Schärfe, wie es auch nach der von Helmholtz'schen Absorptionstheorie sein muss, wenn die lichterregenden Schwingungen ohne Reibung stattfinden.

Das Spectrum scheint im Rothen bis zur Grenze des überhaupt sichtbaren Roth zu reichen; ich glaube nämlich, in diesem äussersten Roth noch sehr schwache Banden gesehen zu haben, und bei verschiedenen Einstellungen der Grenze, bis zu welcher ich Licht zu sehen glaubte, kam ich stets in die Gegend der Fraunhofer'schen Linie *A*. Messbar wird das Spectrum erst bei der Wellenlänge 688,27, also fast genau bei der Fraunhofer'schen Linie *B*. Die bekannten im Roth, Orange, Gelb bis zum Gelbgrün liegenden

achtzehn Banden, von denen die erste, sowie die zehnte und elfte (Wellenlänge 619—607) merklich dunkler sind als die übrigen, erkennt man als aus mehr als zwanzig Linien, von denen stets drei an Helligkeit hervorragen, zusammengesetzt. Ich habe beispielsweise zwischen den Wellenlängen 591,2 und 585,8, der in der Gegend der Natriumlinie liegenden Bande, ebenso wie Hr. Hasselberg einundzwanzig Linien gemessen. Die Maxima dieser Gruppe sind 591,15, 590,3, 588,7. Nicht minder kann man in den grünen, blauen und violetten Theilen, wenigstens in den lichtstärkeren Banden, ohne Mühe erkennen, dass die Banden nichts als Liniengruppen sind.

Die Spectra, welche bei gleichem Drucke des Gases und gleicher Stromstärke die vier Röhren liefern, sind, abgesehen davon, dass das Spectrum der engsten Röhre als das hellste mehr sehen lässt, als die Röhre von 2 cm Weite, im wesentlichen gleich, jedoch nicht ganz identisch. Als identisch bezeichne ich zwei Spectra, bei denen das Helligkeitsverhältniss der in beiden sichtbaren Theile ganz dasselbe ist, sodass man ohne weiteres in beiden die gleichen Linien zu gleichen Gruppen zusammenfasst. In dem Sinne sind die Banden vom Roth bis zum Gelbgrün in den Spectren der verschieden weiten Röhren durchaus identisch; die weiteren Theile sind es indess nicht ganz mehr, insbesondere tritt eine nicht unerhebliche Verschiedenheit in der Helligkeitsvertheilung hervor zwischen den Wellenlängen 560,3 und 544.5. Hinter der Grenze der gelbgrünen Bande, welche der Wellenlänge 571,16 entspricht, folgt in dem Spectrum zunächst ein dunkler Raum, der nur einzelne Linien, im engsten Rohre daneben noch ein schwaches Feld, zeigt. Dem folgt eine Anzahl Banden, resp. Liniengruppen; in dem Spectrum des 2 cm weiten Rohres ordnen sich dieselben als fast gleichförmig gebaute Gruppen. Jede beginnt mit einer hellen Linie, wohl die hellste der ganzen Gruppe, nahe bei derselben tritt eine helle Linte als zweites Maximum auf, und etwas weiter von dieser ein drittes Maximum. Zwischen den Maximis, sowie zwischen dem dritten und dem ersten Maximum der folgenden Gruppe liegen feinere Linien.

Die je drei Maxima dieser sieben Gruppen haben folgende Wellenlängen:[1])

559,45	555,6	551,9	548,2	544,5	541,0	537,5
558,8	554,9	551,2	547,7	544,0	540,5	537,0
557,2	553,4	549,9	546,2	542,5	539,1	535,7

In der Röhre von 0,25 cm Durchmesser zeigt sich die Helligkeitsvertheilung anders und fast genau so, wie ich sie im Jahre 1879 beschrieben habe. Abgesehen davon, dass die Gruppenbildung schon bei der Wellenlänge 561,9 beginnt, sodass schon eine Gruppe von dieser bis zur Linie 559,45 reicht, erscheint, mit der Linie 559,45 beginnend, als erste eine Gruppe etwa gleich heller Linien, welche bis 557,2 reicht; das zweite Maximum 558,8 der weiten Röhre tritt nicht als solches hervor. Die Linie 557,2, welche in der weiten Röhre als drittes Maximum der ersten Gruppe erscheint, tritt hier so hell hervor, dass man sie als den Beginn des folgenden aus Linien gleicher Helligkeit bestehenden Feldes auffasst, welches dann bis 555,6 reicht. Das mit dieser Linie beginnende helle Feld reicht bis zu einer sehr hellen Linie 553,0, auf dem Felde erscheint als hellere Linie 553,4. Die sehr helle Linie 553,0 beginnt ein schmales, helles Feld, auf welchem als Helligkeit 552,2 auffällt. Bei der sehr hellen Linie 551,9 beginnt dann ein erkennbar aus fünf Linien gleicher Helligkeit zusammengesetztes Feld; die letzte dieser fünf Linien ist 548,8. Ebenso ist das bei 548,2 beginnende und bis 544,5 reichende Feld gleichmässig aus Linien gebildet, ohne dass eine Dreitheilung des Feldes, wie in dem Spectrum des weiten Rohres hervortritt. Erst die folgenden Liniengruppen erscheinen wie im Spectrum des weiten Rohres als dreitheilige Felder.

Es sind das allerdings nur kleine Verschiedenheiten, sie reichen aber hin, um in diesem Theile das Aussehen des Spectrums erheblich zu ändern; in den anderen Theilen des Spectrums sind die Verschiedenheiten nicht so auffallend. Während in der Röhre von 1 cm Durchmesser die Helligkeitsvertheilung noch wesentlich mit derjenigen im Spectrum des 2 cm-Rohres übereinstimmt, zeigte sich in dem 0,5 cm-

1) Betreffs der Bestimmung der Wellenlängen verweise ich auf meine Abhandlung in Wied. Ann. 8. p. 590. 1879.

Rohre ein Uebergang zu dem Spectrum des engsten Rohres namentlich bis zur Wellenlänge 548,2.

Diese, wenn auch kleinen Verschiedenheiten der im übrigen auf ganz gleiche Weise hervorgerufenen Spectra zeigen, dass auch das gewöhnliche Bandenspectrum des Stickstoffs keineswegs ein so durchaus constantes ist, als man gewöhnlich annimmt, dass schon kleine Temperaturverschiedenheiten Helligkeitsmaxima an anderen Stellen auftreten lassen. Denn wir können diese Aenderungen wohl nur als durch Temperaturverschiedenheiten bedingt auffassen. Wir machen uns dieselben durch die Annahme verständlich, dass in dem engeren Rohr, in welchem die gleiche Entladung durch einen kleineren Querschnitt hindurchgeht, eine Anzahl höher erhitzter Molecüle vorhanden ist, welche für einen Theil derjenigen Wellenlängen, welche bei der Temperatur der Hauptmasse der Molecüle noch an Intensität zurückstehen, ein grösseres Emissionsvermögen besitzen, so dass Liniengruppen gleicher Helligkeit entstehen an Stellen, wo die weniger heissen Molecüle allein die dreitheiligen Felder entstehen lassen.

4. Schaltet man parallel den Spectralröhren eine Leydener Flasche ein und bringt gleichzeitig in den Stromkreis der Spectralröhren mit Hülfe eines Funkenmikrometers eine kleine Funkenstrecke, so ändert sich das Bandenspectrum ganz erheblich, besonders in seinem mittleren Theile; in diesem Theile erscheint das Spectrum als ein ganz anderes Bandenspectrum.[1]) Gibt man dem Gase den auch zum Hervorrufen des gewöhnlichen Bandenspectrums günstigsten Druck, wendet eine nicht zu kleine Flasche an und wählt die Funkenstrecke nur gerade so gross, dass die Flasche stets wirkt, der Strom also nur in Form der Flaschenentladungen durch die Röhre geht, so ist das Spectrum in allen seinen Theilen sehr hell. Die Veränderung geht

1) Wenn ich die kurze Andeutung des Hrn. Goldstein (Berl. Monatsber. 1879, p. 281) richtig verstehe, hat derselbe schon Aehnliches beobachtet, er sagt, es sei ihm gelungen, das Spectrum des positiven Lichtes mit Luft, Stickstoff, Wasserstoff gefüllten Röhren von beliebiger Form durch starke Verdünnung oder durch Verstärkung der Entladungsintensität in ein Spectrum des Kathodenlichtes überzuführen.

am weitesten in der engsten Röhre, an Stelle der Maxima des gewöhnlichen Bandenspectrums zeigt das Spectrum jene Maxima, welche ich im Jahre 1879 als Linien jenes Linienspectrums beschrieben habe, in welches das Bandenspectrum des Stickstoffs bei hinreichender Verdünnung des Gases allmählich übergeht.

Während indess damals in dem Spectrum vom Rothen, Orange und Gelben nichts mehr sichtbar blieb, zeigte sich jetzt das Bandenspectrum zwischen den Wellenlängen 688,27 und 577,7 ganz ungeändert, nur wird das ganze Gebiet etwas dunkler. Die Aenderung beginnt bei der Wellenlänge 571,5, indem diese, welche im Bandenspectrum schwach zwischen den scharfen Linien 572,1 und 571,2 erscheint, hell wird, während die beiden letzteren Linien an Helligkeit zurücktreten. Zwischen den Wellenlängen 571 und etwa 440 wird die Helligkeitsvertheilung eine ganz andere, als im gewöhnlichen Bandenspectrum, es erscheinen hier eben als Maxima in den Banden und als einzeln stehende helle Linien alle jene Linien des erwähnten 1879 von mir beschriebenen Linienspectrums. Wie ich schon damals erwähnte, blieben selbst bei der stärksten Verdünnung zwischen den hellen Linien noch einzelne schwache Felder sichtbar, jetzt bei den tiefen leuchtenden Schichten erkannte man, dass diese Linien die Maxima eines schönen Bandenspectrums, d. h. aus Gruppen von Linien der verschiedensten Helligkeitsgrade bestehenden Spectrums sind. Die neuen Messungen haben mit wenigen Ausnahmen alle die Linien ergeben, welche damals bestimmt wurden. Dass einige der früheren Linen fehlen, und dafür andere sich zeigen, kann nicht auffallen, da, wie gleich hervortreten wird, die Zahl der auftretenden Maxima sehr von der Verdünnung des Gases abhängig ist, wie auch bei stärkerer Verdünnung Maxima verschwinden, welche bei grösserer Dichte des Gases noch vorhanden sind. Die gemessenen Maxima und einzelnen hellen Linien sind in der nachher folgenden Tabelle zusammengestellt.

Auch hier zeigte sich der Einfluss der Röhrenweite. In den weiteren Röhren trat die Umwandlung der Spectra nicht so vollständig ein. So entwickelten sich bei der gleichen Gasdichte beispielsweise schon in dem Rohre von 0,5 cm

Durchmesser die beiden Linien 500,8 und 500,4 nicht, es blieb dort ein gleichmässig beleuchtetes Feld. So erschien in dem 2 cm weiten Rohre die bekannte Nordlichtlinie 556,5 gar nicht, während in dem engen Rohr dieselbe als sehr hell bezeichnet wurde; überhaupt ist die Aenderung im weiten Rohr zwischen 561 und 533 viel weniger hervortretend als in dem engen Rohr, es blieben gerade dort vielmehr die Maxima des gewöhnlichen Bandenspectrums als solche.

5. Wenn man bei stets eingeschalteter kleiner Funkenstrecke von dem Drucke aus, bei welchem das Bandenspectrum sich am schönsten entwickelt, das Gas weiter und weiter verdünnt, so treten neben einer allgemeinen Verdunkelung des ganzen Spectrums zu den früher erschienenen Maximis neue hinzu, und einzelne vorhandene verschwinden oder treten doch an Helligkeit zurück. Gleichzeitig lösen sich die hellen Felder im Grünen, welche in dem vorher besprochenen Spectrum zum Theil nur schwierig die feinen Linien erkennen lassen, aus denen sie zusammengesetzt sind, in einzelne scharfe, deutlich voneinander getrennte Linien auf. In hervorragend schöner Weise zeigt sich das in den Feldern, welche mit den Wellenlängen 542,3 — 532,3 — 523,1 — 515,0 — 504,5 — 471,0 beginnen. Bald zerfällt die im Bandenspectrum bei 465,1 beginnende blaue Bande in einzelne Linien, und gleichzeitig fangen im Rothen, Orange und Gelben einzelne Linien an Helligkeit zu wachsen an, sodass sie als helle Linien von den übrigen Linien dieser Gruppen hervortreten. Ob die Helligkeit aller dieser Linien wirklich zunimmt, ob nicht zum Theil wenigstens ihr Hervortreten dadurch bedingt wird, dass ihre Umgebung schneller an Helligkeit abnimmt, ist schwer zu sagen. So erscheint im Rothen zuerst die helle Linie 648,5, im Orange 592,6 — 593,8. Die Zahl der hellen Linien wächst mit abnehmendem Drucke, und es genügen schon sehr geringe Druckänderungen, um die Zahl der hervortretenden Linien, ja auch das Helligkeitsverhältniss einzelner zu ändern. Für diese letztere Aenderung bietet ein auffallendes Beispiel das Linienpaar 534,9 und 534,6. Bei einem sehr geringen Drucke des Stickstoffes ist die Linie 534,9 sehr hell, die andere so schwach, dass sie kaum sichtbar ist; der Zutritt einer Spur Stickstoff liess

dagegen die zweite so hell und die erste so schwach werden, dass dieselbe fast nur als eine Verwaschung der zweiten nach der weniger brechbaren Seite erschien. Bei diesen Beobachtungen war der Druck schon ein so kleiner, dass eine ganz kleine Aenderung des Druckes auf den Durchgang des Stromes von grossem Einfluss ist, das Bedingende dieser Erscheinung ist demnach nicht die geringere oder grössere Dichte der strahlenden Schicht, sondern die durch die Dichtigkeitsänderung bewirkte Temperaturänderung. Ein Beweis hierfür liegt darin, dass man bei der zuletzt hergestellten Gasdichte die Linie 534,9 wieder zur helleren machen kann, indem man die Funkenstrecke verlängert. Dasselbe ergab sich mit den Linien 480,8 und 480,4, Verlängerung der Funkenstrecke liess die erstere verdunkeln und bewirkte das Hellerwerden der zweiten, resp. wurde dieselbe erst bei längeren Funken sichtbar.

Einen unmittelbaren Einfluss der Dichte der strahlenden Schicht, bez. der Zahl der leuchtenden Molecüle möchte es dagegen zuzuschreiben sein, dass in den vorhin erwähnten hellen Feldern, welche aus feinen Linien zusammengesetzt sind, die Zahl der Linien von der Gasdichte abhängig ist; mit abnehmendem Drucke rücken die sichtbaren Linien weiter auseinander, d. h. es verschwindet eine Anzahl der weniger hellen Linien zwischen den helleren, die auch bei dem geringsten von mir benutzten Drucke sichtbar bleiben.

Das so allmählich sich entwickelnde Spectrum kann kurz dahin charakterisirt werden, dass zu dem im vorigen Paragraphen beschriebenen Bandenspectrum allmählich fast sämmtliche Linien des Plücker'schen Linienspectrums und noch eine Anzahl anderer hinzutreten, bez. als hellere aus den Liniengruppen des Bandenspectrums sich entwickeln.

Wenn auch diese allmähliche Entwickelung des ganzen Spectrums unter Parallelschaltung der Flasche mit eingeschalteter kurzer Funkenstrecke beobachtet wurde, so treten doch qualitativ dieselben Erscheinungen auch ohne Anwendung des Flaschenfunkens bei stärkerer Verdünnung auf. Unter erheblicher Verdunkelung der Banden im Roth, Orange und Gelb entwickeln sich auch dort Linien des Plücker'-

schen Linienspectrums, wenn auch nicht so zahlreich wie unter Benutzung des Flaschenfunkens, auch einzelne, welche in dem Spectrum, welches durch die Flaschenentladung entstand, nicht bemerklich hervortreten. Es kam also annähernd dasselbe Spectrum heraus, wie mit Funken, nur war dasselbe dunkler und deshalb nicht so reich. Einzelheiten anzugeben, halte ich für unnöthig, da dieselben zu sehr von der vorhandenen Dichte des Gases abhängig sind.

Der Einfluss der Röhrenweite zeigt sich immer in demselben vorher erwähnten Sinne, die Aenderungen des Spectrums gehen in den weiteren Röhren nicht so weit. So entwickelten sich in dem 2 cm weiten Rohre die Linien im Roth, Orange und Gelb selbst bei dem geringsten Drucke nicht, ebenso zerfiel die bei 465,2 beginnende Bande nicht in Linien, im 1 cm weiten Rohre trat letzteres bei gleichem Drucke ein und ebenso zeigten sich schon einzelne Linien im Roth, Orange und Gelb. In dem 0,5 cm weiten Rohre kamen die Erscheinungen denjenigen im ersten Rohre sehr nahe.

In der nachfolgenden Tabelle stelle ich die von mir gemessenen Maxima im gewöhnlichen Bandenspectrum, in demjenigen der Flaschenentladung bei höherem Drucke und bei geringerem Drucke zusammen. Daneben stelle ich die Linien des Plücker'schen Linienspectrums; soweit ich sie im Jahre 1879 gemessen habe, nach meinen Messungen, im übrigen nach der Zusammenstellung des Hrn. Watt's in seinem Index of spectra.[1]) Spalte I enthält die Maxima des gewöhnlichen Bandenspectrums. Spalte II die des Spectrums der Flaschenentladung bei höherem Druck von 571,5 an, bis dort sind die Maxima die gleichen, wie im gewöhnlichen Bandenspectrum, also wie in I; Spalte III die Maxima des Spectrums der Flaschenentladung bei sehr kleinem Druck, und Spalte IV die Linien des Plücker'schen Linienspectrums.

Von den ersten 18 Banden gebe ich ausser für die erste, zweite, zehnte und elfte neben den drei Maximis auch noch eine vierte Linie, welche die Grenze des helleren Theiles der Banden bildet.

1) Letztere sind mit einem Sternchen bezeichnet.

I	II	III	IV	I	II	III	IV
688,3	Das Gleiche wie in Spalte I.			604,9	Das Gleiche wie in Spalte I.		
687,0				603,2			
685,3				—		603,0	
679,5				602,0		—	
678,3				—		601,8	
676,2				—		601,3	
670,9				601,1		—	
669,8				—		600,6	
668,1				599,3		599,3	
665,8				597,5			
662,6		662,6	661,9	596,3		596,3	
661,8				595,6			
659,6				—		595,4	595,3
—		659,0	—	—		594,6	594,2*
657,4				594,0		—	—
654,8				—		593,8	593,7
653,8				—		593,3	592,9*
652,0				592,3		—	—
649,8				591,2		591,2	
—		648,5	648,7	590,3		590,4	
647,0				588,7		588,6	
646,2				587,0		—	
644,3				—		586,8	
642,4				585,8		585,8	
639,9				585,2		585,2	
638,9				583,6		583,6	
—		638,3	637,6*	582,1		—	
637,2				581,0		581,0	
—		—	635,8*	580,2		580,2	
635,1				—		579,6	
—		—	634,1*	578,7		—	
632,6				577,2		577,3	577,4
631,7				576,0		576,0	575,4*
630,1				575,3		575,3	575,3
—		629,2	628,8*	573,8		—	
628,2				—		573,6	
625,7							
624,9			624,9*	572,1		—	
623,0				—	571,5	571,5	571,5
621,4				571,2	—	—	
618,9				—		568,9	
618,0			618,0	—	568,3	568,4	568,4
—		617,2		—	567,6	—	567,6*
—		616,6	616,5*Bde.	—	567,2	567,0	567,1
616,4		—	615,2*Bde.	566,3	566,3	566,3	
613,1		613,2		565,8	565,8	565,8	
612,4		612,4		—	—	565,2	
—		611,3		563,8	—	—	
610,7		—		561,9	561,9	561,9	
—		609,4		559,5	—	561,1 } [1]	
607,3		607,2		557,2	557,2		
606,6				—	656.5	556.5	556,0*

1) Feld reich an Linien.

I	II	III	IV	I	II	III	IV
555,6	—	555,5	555,5		515,0	515,0	
—		553,9	554,7	—		514,7	
553,4		— [1]	553,8	514,1		[2]	
—		553,2		—			512,0*
553,0		—	553,0*	510,2			
—	552,8	552,8	552,4*	—		509,9	509,8*
552,2		—		507,9	507,9	—	
551,9		—		—	—	507,4	507,4
—		551,2 [1]		506,8	506,8	506,7	
—		549,8	549,5*			506,2	
—	548,8	548,8				504,5	504,7
548,2	—	—	548,3	503,8	503,8	503,3 [1]	
—		547,8				502,6	502,6
—		546,3	546,4			501,8	501,9
—		545,5	545,4			501,4	
544,5		—		501,2	501,2	501,1	501,0*
544,0		—				500,9	
—		543,5			500,6	500,6	500,7
—		543,2			500,2	500,2	500,4
542,5	—	—				499,5	499,5
—	542,3	542,3				498,8	498,9
541,0	541,0	—		497,5	497,5	497,5 [2]	
—	—	540,6			496,7	496,8	
540,5	—	[1]			496,0	495,7	
539,1	—					493,4	493,1
—	538,7	538,9		491,9	491,9	491,9	
537,5	537,5	537,4			491,4	491,4	
537,0		—				489,6	489,6
535,7		535,7	535,6		488,2	488,0	488,1
—		534,9			—	—	487,6*
—	534,4	534,4	534,4		486,5	486,5	
—	534,0	—			—	486,3	486,3
—	533,3	533,4	533,0*		485,1	—	
—		532,3	532,3		—	484,9	484,6*
—		531,4 [1]		481,4	481,4	481,4	
531,2	531,2	—	530,9*		480,8	480.8	
—		529,8 [1]				480,4	480,5
—		528,6				479,0	479,0
527,7		—				478,1	478,1
524,9		—			476,7	476,5	—
—	523,1	523,1				—	474,3*
522,0		—				473,8	—
—		521,6 [2]				—	473,2
521,1		—		472,4	—	--	
519,8		—		—	472,2	--	
518,6		—		471,1	471,0	471,0	
518,2	518,2	518,2	518,1	466,7	466,7	[2]	
—			517,6	465,1	465,4	465,2	
—		[2]	517,2	464,9			
516,9			516,4*			464,4	464,5
515,8			516,0		463,2	463,2	463,2
515,3			515,2			462,2	462,4

1) Feld reich an Linien, die gemessenen an Helligkeit hervorragend.
2) Feld reich an Linien.

I	II	III	IV	I	II	III	IV
		461,4	461,5		446,7	446,7	—
	461,0	461,0	461,0			444,8	444,8
		460,5				443,5	443,8* } Bde.
460,1	460,1	460,1	460,2			442,7	442,1 }
		460,0 } [1]		441,7	—		
	459,5	}			441,5	441,5	
457,4	457,4	}				435,7	
	455,4	455,4 }		435,6	435,6	—	
			455,1* } Bde.			435,1	435,1*
			454,4 }	434,5	434,5	434,5 }	434,6*
			453,2* } Bde.			433,4 }	
		452,9	452,3 }	427,7	427,7	427,7	
	451,8	451,7		426,9	426,9	426,9	424,7* } Bde.
			450,6* } Bde.		423,6	423,6	422,7 }
			450,0 }				421,4* } Bde.
449,2	449,2	449,2	449,0*				419,9 }
	448,9	448,9		419,9	419,9	419,9	419,6
			447,7*				

6. Sauerstoff. — Erheblich einfacher als bei dem Stickstoff verlaufen die Spectralerscheinungen bei dem Sauerstoff, es entwickelt sich aus einem schwachen Lichtschein im Grünen, der bei einem Gasdrucke sich zeigt, bei welchem zuerst im Spectrometer Licht sichtbar wird, nach und nach bei abnehmender Dichte das vollständige Sauerstoffspectrum. Dabei ist der Unterschied nur ein sehr kleiner, wenn man statt des einfachen Inductionsstromes die Entladungen der Flasche durch die Spectralröhre sendet. Da das vollständige Sauerstoffspectrum bisher überhaupt noch nicht beschrieben ist, so möge hier zunächst die Beschreibung derselben folgen, wie es in der 0,25 mm weiten und 150 cm langen Röhre sich zeigte.

Das vollständige Sauerstoffspectrum besteht aus einer Anzahl einzeln stehender heller Linien, fünf hellen Liniengruppen in Form von Banden und einigen lichtschwachen Feldern, welche zu wenig hell sind, als dass man sie aus Linien zusammengesetzt erkennen kann. Auf den Banden und, so viel man sehen kann, auch auf den lichtschwachen Feldern ist die Helligkeitsvertheilung eine dem Sauerstoff

1) Feld reich an Linien.

eigenthümliche und ganz andere, als im Bandenspectrum des Stickstoffs. Während in den Banden des letzteren fast ausnahmslos das Helligkeitsmaximum an dem weniger brechbaren Rande sich befindet, und die Helligkeit nach der brechbareren Seite stetig, wenn auch mit einigen Unterbrechungen durch zweite und dritte Maxima abnimmt, liegt bei den Sauerstoffbanden das Maximum der Helligkeit stets nahe der Mitte, etwas näher der stärker brechbaren Seite. Die Banden machen mir stets den Eindruck von Prismen, deren Kante, das Maximum, dem Beschauer zugewendet ist, und welche auf der den grösseren Wellenlängen entsprechenden Fläche stärker beleuchtet sind, als auf der den kleineren Wellenlängen entsprechenden Fläche. Die schwachen Felder, am deutlichsten die vier zwischen den Wellenlängen 518 und 496 liegenden, haben ihr Maximum auf oder nahe dem brechbarsten Rande. Während die Banden so hell sind, dass man die einzelnen sie zusammensetzenden Linien scharf messen kann, sind bei den Feldern die Grenzen kaum scharf einzustellen, sodass die für diese angegebenen Werthe nur annähernde sind.

Von den fünf Banden habe ich früher[1]) bereits vier, wenn auch nicht so ins einzelne gehend beschrieben, von der rothen Bande habe ich früher nur undeutliche Spuren gesehen, und da ich die dem Sauerstoff eigenthümliche Helligkeitsvertheilung nicht erkennen konnte, dieselbe einer Verunreinigung des Sauerstoffs durch Kohle zugeschrieben.

Im Folgenden gebe ich die Beschreibung des Spectrums und die gemessenen Wellenlängen. Die Spalte I der Wellenlängen gibt die ohne Benutzung der Flaschenentladungen gemessenen Wellenlängen, die Spalte II gibt das, was durch Anwendung der Flaschenentladung hinzutrat.

---

1) Wüllner, Wied. Ann. 8. p. 263. 1879.

	Beschreibung des Spectrums.	Wellenlängen I	Wellenlängen II
	Scharfe Linie	645,76	
I.	Beginn der rothen Bande mit scharfer Linie	643,53	
I.	Auf der Bande gemessene hellere Linien, zwischen denen noch schwächere sichtbar sind	641,84 640,67 639,50 638,53 637,23	
I.	Hellste Linie der Bande	636,51	
I.	Feine Linien gleichen Abstandes, die zweite u. fünfte gemessen	636,01 635,51 635,01 634,51 633,99	
I.	Scharfe Linie, Plückers O_{α} auf dunklem Grunde	615,26	
	Desgl.	611,45	
	Desgl.	604,89	
	Desgl.	603,72	
II.	Beginn der orange Bande, scharfe Linie	603,28	
II.	Helle Linie, vor welcher noch feinere Linien sichtbar sind	601,85	
II.	Mitte einer Doppellinie	600,94	
II.	Desgl.	599,76	
II.	Feine Linie	598,91	
II.	Desgl.	598,48	
II.	Desgl.	598,28	
II.	Hellste Linie der Bande	597,86	
II.	Feine Linie neben dem Maximum	597,52	
II.	Desgl.	597,10	
II.	Desgl.	596,70	
II.	Hellste Linie der brechbareren Hälfte der Bande	596,30	
II.	Ebenfalls recht helle Linie	595,90	
II.	Feine Linie	595,40	
II.	Desgl.	594,90	
II.	Desgl. Grenze der Bande	594,30	
	Feine Linie auf dunklem Grunde	593,60	
III.	Beginn der gelben Bande, welche im ganzen weniger hell ist, als die orange Bande, mit scharfer heller Linie	592,80	
III.	Helle Linie	591,70	
III.	Desgl., erscheint etwas breiter als die vorige	590,80	
III.	" scharf, heller als die vorige	589,80	
III.	" sehr fein, Mitte des dunkleren Feldes	589,27	
III.	" hell, Grenze des dunkleren Feldes	588,65	
III.	" hell, hellste der Bande	588,10	
III.	" ebenfalls hell	587,40	
III.	Nach einem dunkleren, zarte Linien enthaltenden Felde folgt heller	585,78	
III.	Nach einem gleichfalls zarte Linien enthaltenden Felde scharf, die hellste der brechbareren Hälfte	583,98	
III.	Grenze des helleren Theils der Bande, scharfe Linie	583,34	
III.	Folgt noch eine Anzahl schwacher feiner Linien, deren letzte ist	579,89	

	Beschreibung des Spectrums	Wellenlängen I	Wellenlängen II
	Schwacher Lichtschein zwischen etwa . . .	577,0 571,5	
	Desgl. zwischen etwa	570,5 566,9	
	Mit der Wellenlänge	564,49	
IV.	beginnt ein schmales, aus feinen Linien bestehendes Feld, bis mit der sehr hellen Linie	563,70	
IV.	die hellste Bande des ganzen Spectrums bebeginnt. Zunächst folgt ein mit feinen Linien bedecktes Feld bis zur sehr hellen Linie . .	562,55	
IV.	Auf schmalerem Felde folgt fein, hell	562,17	
IV.	Hellere Linie	561,91	
IV.	Desgl.	561,65	
IV.	Desgl.	561,18	
IV.	Breite helle Linie	560,75	
IV.	Scharf, feine Linie auf dunklem Grunde . . .	560,23	
IV.	Breite helle Linie	559,83	
IV.	Sehr feine Linie	559,25	
IV.	Hellste Linie der Bande	558,90	
IV.	Feine Linie neben dem Maximum	558,80	
IV.	Hellere Linie	558,40	
IV.	Sehr feine Linie	558,00	
IV.	Desgl.	557,67	
IV.	Desgl.	557,31	
IV.	Desgl. etwas heller	556,77	
IV.	Nach einer Anzahl sehr feiner Linien heller . .	555,81	
IV.	Desgl.	555,40	
IV.	Grenze der Bande	554,76	
	Im dunklen Felde folgt eine schwache Linie . .	551,43	
	Helle Linie, wenn die Flaschenentladung angewandt wird	—	545,9
	Desgl.	—	544,6
	Helle Linie ohne Anwendung der Flasche . .	543,74	
	„ „ mit Flaschenentladung	—	542,4
	„ „ „ „	—	539,6
	„ „ hell ohne Anwendung der Flasche .	533,00	
V.	Es beginnt mit scharfer heller Linie	529,97	
V.	die zweite grüne Bande, welche der vorigen nicht ganz an Helligkeit gleichkommt. Auch diese Bande wird durch hellere Linien in Felder getheilt, welche mehr oder weniger feinere Linien enthalten.		
V.	Hellere Linie	529,06	
V.	„ „	528,19	
V.	„ „	527,75	
V.	„ „	527,39	
V.	„ „	526,58	
V.	Hellste Linie der ganzen Bande	525,91	
V.	Fast ebenso helle Linie	525,14	
V.	Feine Linie im dunklen Felde	524,44	
V.	Helle Linie	523,77	
V.	Im weiteren Theile der Bande sind eine Anzahl nahe in gleichen Abständen befindlicher feiner		

Beschreibung des Spectrums	Wellenlängen I	Wellenlängen II
V. Linien, welche nach der brechbareren Seite an Helligkeit abnehmen, es liessen sich messen .	523,21	
und	522,80	
Die Grenze der Bande liegt bei	519,7	
Es folgen drei schwache Felder, das erste beginnt etwa	517,8	
Auf demselben liegt eine helle Linie	514,6	
Dasselbe reicht bis	513,9	
Zweites schwaches Feld von etwa	511,6	
bis	508,7	
Drittes " " von etwa	506,5	
bis	503,5	
Linie auf dunklem Grunde	501,9	
Ein sehr lichtschwaches Feld beginnt etwa . .	500,3	
Linie auf derselben ziemlich hell	496,9	
Das Feld reicht etwa bis	496,0	
Im dunklen Raum hinter demselben werden mit Flasche sichtbar	—	494,1
	—	492,5
	—	490,6
Sehr lichtschwaches Feld etwa von	488,3	
bis	486,3	
Desgl. von	484,8	
bis	482,9	
Mit Flasche treten auf die Linien	—	481,9
	—	480,9
Ein weiteres schwaches Feld liegt zwischen den Wellenlängen etwa	480,6	
	478,6	
Mit Flasche erscheint als helle Linie	—	479,4
Folgt eine schwache Linie	477,6	
Ein schwaches Feld hat sein Maximum etwa. .	473,1	
Ebenso beginnt ein solches mit der Linie . . .	470,65	
Mit Flasche zeigt sich ein breiter heller Schein von	—	470,4
bis	—	469,8
Nach einem sehr lichtschwachen Felde bei der Wellenlänge etwa	468,5	
Folgen weiter die Linien	467,8	
" " " "	467,5	
" " " "	466,2	
" " " "	464,9	
" " " "	464,3	
" " " "	463,8	
" " " "	459,7	
" " " "	459,0	
" " " "	446,5	
Mit Flasche " "	—	445,3
Ohne Flasche " "	441,8	
" " " "	441,5	
" " " "	441,0	
" " " "	436,8	
Mit Flasche " "	—	436,6
Ohne Flasche " "	435,2	
" " " "	434,06	
" " " "	427,8	

Mit Ausnahme der Einzelheiten der rothen, orangen und gelben Bande (I, II, III) und der schwachen Felder sind fast alle diese Linien des Spectrums bereits früher theils von mir, theils von Schuster, sowie von Paalzow und Vogel gemessen worden, wie auch andererseits die meisten der von Schuster in dem von ihm sogenannten elementaren Linienspectrum bestimmten Linien in dem oben beschriebenen Spectrum sich finden. Eine Vergleichung mit den früheren Messungen unterlasse ich, da es sich hier nicht um eine Bestimmung des Sauerstoffspectrums handelt, sondern um die allmähliche Entwickelung desselben; im allgemeinen stimmen die Zahlen so gut überein, wie es bei der Reduction der Lage der gemessenen Linien im Spectrum auf Wellenlängen nur möglich ist.

7. Das soeben beschriebene Sauerstoffspectrum entwickelt sich bei allmählicher Verdünnung des Sauerstoffes in der Röhre ganz schrittweise. Wie schon vorhin erwähnt wurde, besteht das zuerst im Spectrum sichtbare aus einem schwachen grünen Schein; wird das Gas verdünnt, so treten zuerst als schwache helle Linien auf die beiden grünen Linien 543,74 und 533,11, auch wohl schon 436,8. Darauf werden sichtbar 615,26 — 645,76 — 501,9 — 496,9 — 596,3 — 555,8 — 604,89, von denen die letzteren fünf Linien in dem vollständig entwickelten Spectrum keineswegs durch Helligkeit hervorragen. Bei weiterer Verdünnung wird der auch später sehr schwache erste Lichtschein neben der gelben Cannelirung schwach sichtbar, ferner 530, der Beginn der Bande Nr. V und eine auf derselben liegende, später gar nicht hervorragende Linie 527,75; weiter sehr schwach die rechte Grenze 513,9 des ersten Feldes hinter der Bande V oder die Linie 514,6 dieser Bande, das lässt sich, da nur eine annähernde Einstellung möglich ist, nicht entscheiden. Weiter erscheint das schwach helle Feld bei 480, vielleicht die Linie 479,4 und das immer sehr schwach bleibende Maximum 477,6. Bei weiterem Pumpen wird alles schon Sichtbare etwas heller, wobei die als schwach bezeichneten Theile des Spectrums stets schwach bleiben, und bald treten die Banden Nr. II, IV, V hinzu, zunächst als schwache, ziemlich gleichmässig beleuchtete Felder; nur auf der orangen Bande erscheint

als hellere Linie 599,76, die später nicht das Maximum der Helligkeit ist. Später zeigt sich, während die drei erwähnten Banden heller werden, die rothe Bande Nr. I und die gelbe Nr. III. Die Banden wachsen relativ erheblich stärker an Helligkeit, als die übrigen Theile des Spectrums, und bei hinreichend geringem Drucke lassen sich alle Einzelheiten auf denselben messen. Bei diesem Drucke ist alles das, was in der Beschreibung des Spectrums bis zur Wellenlänge 464 angegeben ist, und ausserdem die Linie 436,8 gleichzeitig sichtbar und messbar, nur die einzelnen Linien zwischen 468,5 und 464 nicht als solche, sondern nur als in der Gegend sichtbare schwache Scheine. Mehrfach ist alles das, was in der Beschreibung des Spectrums bis zu der erwähnten Stelle angegeben ist, im Laufe eines Tages bei derselben Gasdichte ausgemessen worden und constatirt, dass alles gleichzeitig sichtbar ist. Ich habe schon darauf hingewiesen, dass dasjenige, was am frühesten im Spectrum sichtbar wird, später keineswegs an Helligkeit hervorragt. Das hellste des ganzen Spectrums wird wohl, neben Plücker's O_α der Linie 615,26, die erste grüne Bande (Nr. IV), die orange Bande (Nr. II) und die zweite grüne Bande (Nr. V). Die rothe Bande (Nr. I) und die gelbe (Nr. III) bleiben gegen diese an Helligkeit zurück. Im übrigen wird das Helligkeitsverhältniss, soweit sich beurtheilen lässt, wenig geändert, vielleicht treten die Linien 543,75 — 533,11, 501,9 — 496,9 an Helligkeit später etwas zurück.

Wird von dem Gasdrucke aus, bei welchem sich das Spectrum in der angegebenen Weise entwickelt hat, das Gas weiter verdünnt, so entwickeln sich allmählich auch die Linien, deren Wellenlänge kleiner ist als 468; zuerst werden infolge wachsender Helligkeit scharf die Linien 464,9 und 464,3, und nach und nach treten auch die übrigen hervor. Dabei wird infolge der Abnahme der Gasdichte das ganze Spectrum etwas dunkler, sodass es schwieriger wird, auf den Banden alle Einzelheiten zu erkennen.

Ich habe mich begnügt, zur Schonung meiner Spectralröhren, welche noch zu weiteren Versuchen dienen sollen, die Dichtigkeit des Sauerstoffes soweit zu vermindern, dass die meisten Linien des Plücker'schen Sauerstoffspectrums sichtbar

wurden, möglicherweise würden die noch fehlenden bei noch weiterer Verdünnung ebenfalls sichtbar werden.

8. Wenn man die Flaschenentladungen durch die Röhre gehen lässt und den Druck des Gases allmählich vermindert, so verlaufen die Erscheinungen im wesentlichen ganz ebenso, wie eben beschrieben wurde. Der hauptsächlichste Unterschied ist der, dass schon bei höheren Drucken die Linien im Blauen und Violetten erscheinen, welche ohne Flasche erst bei sehr geringem Drucke sichtbar werden. So sind bei dem Drucke, bei welchem ohne Flasche eben die Linien 464,9 und 464,3 sichtbar werden, schon die sämmtlichen Linien im Blau und Violett zu sehen, und bei weiterer Druckabnahme zeigen sich die übrigen Linien, welche in der Beschreibung als mit der Flasche hinzutretend bezeichnet sind.

9. Dass der schnellere Uebergang der Electricität in der Flaschenentladung nur dadurch wirkt, dass das Gas eine höhere Temperatur annimmt, zeigt auch das Spectrum in den weiteren Röhren. In dem 0,5 cm weiten Rohr ist bei dem Drucke, der im engen Rohr das vollständige Spectrum gibt, das Spectrum auch ziemlich vollständig zu sehen, nur alles dunkler, die Flaschenentladung macht das Spectrum heller und lässt die ohne Flasche nicht sichtbare Gruppe blauer Linien um 464 auftreten; im 1 cm weiten Rohr ist ohne Flasche das Spectrum schon sehr dunkel, die Flasche lässt es heller werden und von der blauen Gruppe noch die hellsten Linien 464,9 und 464,3 sichtbar werden. In dem 2 cm weiten Rohr ist ohne Flasche das Spectrum kaum sichtbar, selbst wenn man den Druck des Gases noch kleiner macht, die Anwendung der Flasche gibt aber eine bedeutende Vermehrung der Helligkeit, sodass man so ziemlich das ganze Spectrum sehen kann, mit Ausnahme vielleicht der rothen Bande Nr. I und des blauen und violetten Theiles. Von den Linien, deren Wellenlänge kleiner als 468 ist, wird ebensowenig etwas sichtbar, wie von denen, welche im engen Rohr in den anderen Theilen des Spectrums durch die Flaschenentladung hervorgerufen werden.

10. Die im vorigen beschriebenen Versuche, welche ich leider, durch andere Arbeiten in Anspruch genommen, für

einige Zeit unterbrechen musste, zeigen, dass die Linien der sogenannten Linienspectra in der That nur Theile der vollständigen Spectra der betreffenden Gase sind, welche sich zeigen, wenn man hinreichend tiefe Schichten der Gase auf die zur Hervorrufung der Linien erforderlichen Temperaturen bringt. Die allmähliche Entwickelung der ganzen Erscheinung scheint mir mit der Auffassung, dass es andere Molecüle seien, welche das Bandenspectrum, andere, welche das Linienspectrum geben, nicht im Einklang zu sein; ich kann darin nur eine Bestätigung meiner Auffassung der Spectralerscheinungen erblicken.

Aachen, im Juni 1889.

VIII. *Das mechanische Aequivalent des Lichtes; von O. Tumlirz.*

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wiss. in Wien. Mathem.-naturw Classe; Bd. 98. Abth. IIa., vom 6. Juni 1889; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In zwei vorhergehenden Arbeiten[1]) habe ich für das mechanische Lichtäquivalent zwei Werthe gegeben; der erste:

$$0{,}00326 \frac{\text{g-cal}}{\text{sec}}$$

bezog sich auf die Lichteinheit der Amylacetatlampe von v. Hefner-Alteneck und wurde nach einem Vorschlage des Hrn. Prof. Mach mittelst eines weissglühenden Platindrahtes erhalten, dessen Gesammtstrahlung ich mit einem Luftthermometer, das ich zu diesem Zwecke construirt hatte, bestimmte. Da ein weissglühender Platindraht wegen der grossen molecularen Veränderung, die er erfährt, und namentlich wegen des die Oberfläche stark verändernden Zerstäubens keine constante Lichtquelle ist, so hat dieser Werth nur eine geringe Sicherheit.

1) O. Tumlirz u. A. Krug, Wien. Ber. 97. Abth. II. p. 1521. 1888 u. O. Tumlirz, Wien. Ber. 97. Abth. II p. 1625. 1888.

Den zweiten Werth:

$$0{,}0056\,\frac{\text{g-cal}}{\text{sec}}$$

berechnete ich aus den Versuchen des Hrn. Julius Thomsen.[1]) Derselbe bezieht sich auf die Lichteinheit einer Wallrathkerze, welche 8,2 g Wallrath in der Stunde verbrennt, und ergab sich aus Versuchen, bei welchen die Wirkung des Lichtes auf eine Thermosäule verglichen wurde mit der Wirkung einer mit warmem Wasser (50° C.) gefüllten Glaskugel, deren Ausstrahlung Hr. Thomsen nach der Dulong'schen Formel (Umgebungstemperatur = 17° C.) berechnet hatte.[2])

Durch die Construction des erwähnten Luftthermometers, welches die von einer Wärmequelle ausgehende Strahlung direct zu messen gestattet, ist die Lösung der Aufgabe eine sehr einfache geworden. Misst man nämlich mit diesem Apparat die von der Amylacetatlampe ausgehende Gesammtstrahlung — für die leuchtenden Strahlen allein ist er nicht hinreichend empfindlich — und hierauf mit einer Thermosäule das Verhältniss zwischen den leuchtenden Strahlen und der Gesammtstrahlung, so hat man das mechanische Aequivalent des Lichtes bestimmt. Diese Messung bildet auch den Inhalt der vorliegenden Arbeit. Als Lichteinheit wählte ich, wie gesagt, die Flamme der Amylacetatlampe, weil dieselbe sich gegenüber den gebräuchlichen Normalkerzen nicht nur durch den constant bleibenden Ort, sondern auch durch eine überaus constant bleibende Flammenhöhe auszeichnet.

I. Das Luftthermometer besteht, um es kurz zu wiederholen, aus einem Barometerrohr von 2,702 qmm Querschnitt, welches, in einer Länge von 480 mm, ähnlich wie bei dem

---

1) J. Thomsen, Pogg. Ann. **125.** p. 348. 1865.

2) Nachdem die vorliegende Arbeit bereits an die k. Acad. d. Wiss. in Wien eingesendet war, erhielt ich die Arbeit des Hrn. Prof. E. Wiedemann: „Zur Mechanik des Leuchtens" (Wied. Ann. **37.** p. 177. 1889). In derselben bestimmte der Hr. Verfasser für die Amylacetatlampe mit Hülfe eines im Vacuum galvanisch weissglühenden Platindrahtes und unter Zugrundelegung der von Hrn. Mouton an der Bourbouzelampe angestellten Messungen der Grössenordnung nach die Energie jenes Lichtes, welches ein Quadratcentimeter der Amylacetatflamme für das Gelb in der Nähe der *D*-Linie (zwischen $\lambda = 0{,}59$ und $\lambda + \Delta = 0{,}6076\ \mu$) in der Secunde aussendet.

Riess'schen Luftthermometer, mit einer messingenen Scala und einem Brettchen fest verbunden, unter einem beliebigen Winkel eingestellt werden kann. Das untere Ende ist in ein kugelförmiges, oben offenes Gefäss von ungefähr 50 mm Durchmesser ausgeblasen, das obere dagegen rechtwinkelig umgebogen und mit dem eigentlichen Apparat verbunden. Derselbe, nach dem Vorbilde des Stefan'schen Apparates zur Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase zusammengesetzt, besteht vor allem aus einem leichten Kupfercylinder von 40 mm Durchmesser, 50 mm Länge und 20,6413 g Gewicht, welcher mitten in der einen Bodenfläche ein nach Innen gehendes, schwach conisches Ansatzrohr trägt und mittelst desselben auf einen an dem Glasrohr dicht anliegenden, ebenfalls conischen Kautschukstöpsel luftdicht aufgesetzt ist.[1]) Der Cylinder ist innen schwarz gebeizt, aussen dagegen bis auf die zweite Bodenfläche blank. Diese letztere ist nicht nur schwarz gebeizt, sondern auch noch obendrein sorgfältigst berusst.

Conaxial mit diesem Cylinder ist ein zweiter leichter Cylinder, ebenfalls aus Kupferblech, angebracht. Der Durchmesser des letzteren beträgt 48 mm, also der Abstand der beiden Cylinderflächen 4 mm und seine Länge 62 mm. Während die eine Bodenfläche ein nach aussen gehendes conisches Ansatzrohr besitzt, welches einen conischen, auf der Glasröhre dicht aufsitzenden Kautschukstöpsel fest umschliesst, wird die andere Bodenfläche durch eine sorgfältig polirte Steinsalzplatte von 37 mm Durchmesser und 4 mm Dicke gebildet. Beide Bodenflächen haben von den Bodenflächen des inneren Cylinders denselben Abstand wie die Mantelflächen, nämlich 4 mm. Die Steinsalzplatte ruht in einer Fassung, welche eine Kreisfläche von 36 mm Durchmesser freilässt und dadurch bewirkt, dass alle durchtretenden Strahlen die berusste Bodenfläche des inneren Cylinders (Durchmesser = 40 mm) treffen müssen.

Der Zweck des äusseren Cylinders besteht, wie ich in der ersten der erwähnten Arbeiten näher auseinandergesetzt

1) Zum luftdichten Verschluss verwendete ich Canadabalsam, den ich anzündete.

habe, hauptsächlich darin, den inneren Cylinder dem Einflusse von Luftströmungen zu entrücken.

Als Manometerflüssigkeit diente sehr dünnflüssiges, mit Alkanin roth gefärbtes Knochenöl von 0,8902 specifischem Gewicht (20° C.).

Das Luftthermometer wurde so aufgestellt, dass die horizontale Cylinderaxe in ihrer Verlängerung genau durch die Flammenmitte hindurchging. Die Bewegung des Flüssigkeitsfadens beobachtete ich mit dem Fernrohr. Ich legte zu dem Ende an das Thermometerrohr unter einem Winkel von 45° gegen die Ebene der Scala einen 6 cm breiten und 40 cm langen Glasspiegelstreifen und stellte auf der der Flamme abgekehrten Seite des Luftthermometers eine Linse von 53 cm Brennweite so auf, dass das Spiegelbild der Scala in die Brennebene der Linse fiel. Ein hinter der Linse auf „Unendlich" eingestelltes Fernrohr liess die Scala so vergrössert erscheinen, dass man die Zehntelmillimeter mit voller Sicherheit ablesen konnte.

Bevor ich zur Theorie des Apparates übergehe, will ich noch die Art und Weise erwähnen, wie ich die Flammenhöhe gemessen habe. Entprechend der Definition der Lichteinheit hat die Flammenhöhe 40 mm vom Rande des Dochtröhrchens aus zu betragen, und es verweist bezüglich dieser Einstellung die gebräuchliche Anweisung auf zwei der Flamme zugekehrte Kanten. Weil aber die Flamme der Amylacetatlampe gegen jede auch noch so kleine Luftbewegung sehr empfindlich ist, so hat man bei der Controle der Flammenhöhe nach der gegebenen Vorschrift mit dem Einfluss der durch den Athem und die Körperbewegungen verursachten Luftbewegungen zu rechnen. Ich habe daher auch hier ein Fernrohr zu Hülfe genommen. Es wurde zunächst dieses zweite Fernrohr auf die Flamme eingestellt, dann das halbe Objectiv mit einem Spiegel bedeckt, welcher gegen die Fernrohraxe unter einem Winkel von 45° geneigt war, und schliesslich in der zu dieser Axe senkrechten Richtung, in einer Entfernung gleich der der Flamme vom Objectiv, eine Millimeterscala aus Glas so angebracht, dass der Spiegel ihr Spiegelbild mit der Flamme zur Coincidenz brachte. Bei dieser Beobachtungsweise befand sich der Körper des Be-

obachters immer in einer grösseren Entfernung von dem Luftthermometer und der Flamme. Die Flamme brannte auch immer so ruhig, dass sie fast immer vor und nach dem Versuch dieselbe Höhe hatte.

II. Hat die Luft in dem inneren Cylinder zu Beginn des Versuches den Druck H_0 und während des Versuches zur Zeit z den Druck H_1, so besteht, wie in der früheren Arbeit gezeigt wurde, für die Druckdifferenz $H_1 - H_0$ die Beziehung:

(1) $$H_1 - H_0 = \Delta \sigma g \sin \varepsilon - \frac{8\pi\mu}{\omega} l \frac{dl}{dz},$$

worin Δ die Verschiebung des Meniscus zur Zeit z, positiv gerechnet, wenn die Verschiebung nach abwärts geht, σ die Dichte der Flüssigkeit, g die Beschleunigung der Schwere, ε den Neigungswinkel der Röhre gegen die Horizontale, μ den Reibungscoëfficienten der Flüssigkeit, l die Länge des Flüssigkeitsfadens, gerechnet von der Mündung der Röhre in das Kugelgefäss bis zum Meniscus, und ω den Querschnitt der Röhre bedeuten.

Für den Reibungscoëfficienten habe ich die folgenden Werthe gefunden:

$$\mu = 21{,}985 \; (mg\; mm^{-1}\; \sec^{-1}) \text{ bei } 18{,}8^0 \text{ C.}$$

und $$\mu = 22{,}510 \; (mg\; mm^{-1}\; \sec^{-1}) \text{ bei } 17{,}0^0 \text{ C.}$$

Die Druckdifferenz führt in bekannter Weise zur Kenntniss der Temperaturerhöhung. Bezeichnen V_0 und V_1 das Volumen des inneren Cylinders bei den Spannungen H_0 und H_1 und in entsprechender Weise n_0 und n_1 die Länge des von der Flüssigkeit nicht erfüllten Röhrenstückes, so nimmt die Luft im ersten Fall das Volumen $V_0 + n_0 \omega$, im zweiten Fall das Volumen $V_1 + n_1 \omega$ ein, und wir können demnach, wenn wir noch die zugehörigen Temperaturen t_0 und t_1 nennen, die Proportion bilden:

$$H_0 (V_0 + n_0 \omega) : H_1 (V_1 + n_1 \omega) = (1 + \alpha t_0) : (1 + \alpha t_1).$$

α bedeutet hierin den Ausdehnungscoëfficienten 0,0036 65. Um aus dieser Proportion die Temperaturerhöhung abzuleiten, drücken wir zunächst die Volumina V_0 und V_1 mit Hülfe des Volumens V aus, welches der innere Cylinder bei der Temperatur 0° C. hat, indem wir:

$$V_0 = V(1+\beta t_0) \quad \text{und} \quad V_1 = V(1+\beta t_1)$$

schreiben und unter $\beta = 0{,}0_4 51$ den cubischen Ausdehnungscoëfficienten von Kupfer verstehen.

Wenn wir jetzt diese Werthe in die Proportion substituiren und der Kürze halber die Differenz $\alpha - \beta = 0{,}003\,614$ mit γ bezeichnen, so erhalten wir vorerst:

$$\frac{H_1 - H_0}{H_0} = \frac{\gamma(t_1 - t_0) - (n_1 - n_0)\frac{\omega}{V}}{1 + \gamma t_0 - n_0 \frac{\omega}{V}}$$

und hieraus mit Rücksicht auf:

$$n_1 - n_0 = \varDelta$$

und unter Benutzung der Gleichung (1) bei Einführung der Abkürzung:

$$\frac{1 + \gamma t_0 - n_0 \frac{\omega}{V}}{\gamma H_0} \sigma g \sin \varepsilon + \frac{\omega}{\gamma V} = N_1$$

$$\frac{1 + \gamma t_0 - n_0 \frac{\omega}{V}}{\gamma H_0} \cdot \frac{8\pi\mu}{\omega} \cdot l \frac{dl}{dz} = N_2$$

die Beziehung:

(2) $$t_1 - t_0 = N_1 \left(\varDelta - \frac{N_2}{N_1}\right)$$

$n_0 + \varDelta$ ist der beobachtete Stand, $n_0 + \varDelta - (N_2 / N_1)$ der mit Rücksicht auf die Bewegung und Reibung corrigirte Stand der Flüssigkeit.

III. Steht dem Luftthermometer eine Wärmequelle gegenüber, so wollen wir Ω die Wärmemenge nennen, welche während einer Secunde auf dem Wege der Strahlung in das Thermometer eintritt. Indem durch diese Wärmezufuhr die Temperatur des inneren Cylinders steigt, entsteht gleichzeitig ein Wärmeabfluss gegen die Umgebung. Und zwar wird nicht nur die Strahlung, welche von der berussten Fläche gegen die Wände des Beobachtungszimmers ausgeht, erhöht, sondern auch die Strahlung und die Leitung von dem übrigen Theil des inneren Cylinders gegen den äusseren Cylinder.

Wir wollen zunächst der Einfachheit halber annehmen, dass die Wände des Beobachtungszimmers dieselbe Temperatur haben wie die Zimmerluft. Da bei kleinen Temperaturdifferenzen die Strahlung immer der Temperaturdifferenz proportional gesetzt werden kann, so können wir die Wärme-

strahlung, welche von der berussten Fläche während einer Secunde ausgeht, in der Form:

$$A(t - \vartheta)$$

und den Wärmeabfluss, welcher von dem übrigen Theile des inneren Cylinders ausgeht, in der Form:

$$B(t - \vartheta)$$

schreiben, wobei wir unter A und B zwei Constanten und unter ϑ die Zimmertemperatur verstehen. Die Summe beider oder der gesammte Wärmeverlust während einer Secunde hat daher, wenn wir $A + B = E$ setzen, die einfache Form:

$$E(t - \vartheta).$$

Diese Voraussetzung, dass die Wände und die Luft des Zimmers dieselbe Temperatur haben, wäre z. B. in einem Raume von constanter Temperatur erfüllt. Da mir aber ein solcher nicht zur Verfügung stand, so müssen wir hier ganz besonders den Fall ins Auge fassen, dass die Wände eine andere Temperatur als die Luft haben.

Nennen wir ϑ_1 die Temperatur der Wände und ϑ die Temperatur der Luft, dann ist die von der berussten Fläche ausgehende Wärmestrahlung durch:

$$A(t - \vartheta_1),$$

dagegen der andere Wärmeabfluss gerade so wie früher durch:

$$B(t - \vartheta)$$

gegeben. Die erstere Grösse kann nun auch so geschrieben werden: $A(t - \vartheta) + A(\vartheta - \vartheta_1)$.

In dieser Form bedeutet der erste Summand die Wärme, welche die berusste Fläche während einer Secunde ausstrahlen würde, wenn die Wände und die Luft dieselbe Temperatur hätten, der zweite Summand dagegen eine Strahlung, welche in der Form:

$$A(\vartheta_1 - \vartheta)$$

zu der Strahlung Ω hinzutritt und positiv ist, wenn ϑ_1 grösser als ϑ ist.

Wenn wir diese letztere Strahlung mit Ω' bezeichnen, so können wir sagen: Das Luftthermometer erhält während einer Secunde die Strahlungsmenge:

$$\Omega + \Omega'$$

und erleidet gleichzeitig einen Wärmeverlust von der Grösse:

$$E(t - \vartheta),$$

oder es besteht für das Zeitelement dz die Gleichung:

$$(\Omega + \Omega')\,dz - E(t - \vartheta)\,dz = M\,dt, \tag{3}$$

worin M den Wasserwerth des inneren Cylinders und dt die in der Zeit dz eintretende Temperaturerhöhung desselben bedeuten.

Für das Folgende wird es gut sein, wenn wir in dieser Gleichung die Temperatur des Cylinders anstatt mit t mit t_m und die Erwärmungsgeschwindigkeit mit $(dt/dz)_m$ bezeichnen, also schreiben:

$$\Omega + \Omega' - E(t_m - \vartheta) = M\left(\frac{dt}{dz}\right)_m. \tag{3a}$$

Wir denken uns jetzt das Licht ausgelöscht, also $\Omega = 0$ gesetzt. Ist die Temperatur der Wände und der Zimmerluft dieselbe geblieben, so wird, wenn wir jetzt die Temperatur des Cylinders mit t_p und die Erwärmungsgeschwindigkeit mit $(dt/dz)_p$ bezeichnen, für jenen Zeitmoment, in welchem die Temperatur und die Erwärmungsgeschwindigkeit die eben bezeichneten Werthe haben, die Gleichung:

$$\Omega' - E(t_p - \vartheta) = M\left(\frac{dt}{dz}\right)_p \tag{4}$$

gelten. *Durch Subtraction dieser Gleichung von der vorhergehenden fallen die Grössen Ω' und ϑ heraus, und wir erhalten zur Bestimmung von Ω die Beziehung:*

$$\Omega - E(t_m - t_p) = M\left[\left(\frac{dt}{dz}\right)_m - \left(\frac{dt}{dz}\right)_p\right]. \tag{5}$$

Diese Ableitung hat, wie gesagt, die Voraussetzung zur Grundlage, dass die Temperatur der Wände und der Zimmerluft während des ganzen Versuchs dieselbe bleibt. Ich habe die Versuche im Monat März in einem nach Westen gelegenen Zimmer angestellt. Nach den Angaben eines Geissler'schen Thermometers mit Zehntelgradtheilung zeigte die Temperatur des Zimmers einen solchen Gang, dass sie vormittags anstieg, ungefähr eine Stunde vor der Mittagszeit durch ein sehr flaches Maximum hindurchging und dann wieder sank. Selbstverständlich wurde dieses Maximum gewählt. Damit Ω' eine constante Grösse hat, wurde jener Theil der Wände, welcher in Betracht kam, vor allen Wärmequellen, welche als veränderlich angesehen werden konnten,

durch Schirme sorgfältigst geschützt, sodass man nach dieser Abblendung mit Rücksicht auf die grosse Wärmecapacität der Wände und auch mit Rücksicht darauf, dass dieselben infolge ihres weissen Anstriches ein geringes Ausstrahlungsvermögen besitzen, annehmen konnte, dass ihre Temperatur während der Versuchsdauer constant blieb.

Ebenso wie die Wände wurde auch das Luftthermometer durch einen grossen, doppelwandigen Leinwandschirm, der beiderseits mit Stanniol überzogen war, geschützt und dieser Schirm gleichzeitig so gestellt, dass er die anderen Schirme verdeckte.

IV. Ich beobachtete in der Weise, dass ich mittelst einer genau regulirten Secundenuhr, welche alle 30 Secunden einen Schlag gab, für jeden Schlag den Stand der Sperrflüssigkeit notirte, und zwar geschah dies während der Hauptperiode immer zwölfmal und während der Nachperiode ($\Omega = 0$) ebenfalls zwölfmal. Damit aber in den Formeln, in welchen m sich auf die Hauptperiode und p auf die Nachperiode bezieht, die Zahl 12, welche für beide gleich war, keine Verwechslung herbeiführt, wollen wir in den Formeln die Zahl der Schläge für die Hauptperiode mit μ und für die Nachperiode mit ν bezeichnen.

Die Gleichung (2) gibt:

$$t_m - t_0 = N_1\left(\Delta_m - \frac{N_2^{(m)}}{N_1}\right) \text{ und } t_p - t_0 = N_1\left(\Delta_p - \frac{N_2^{(p)}}{N_1}\right).$$

Führen wir nun zur Abkürzung für die corrigirten Flüssigkeitsstände $n_0 + \Delta_m - N_2^{(m)}/N_1$ und $n_0 + \Delta_p - N_2^{(p)}/N_1$ die Bezeichnungen S_m und S'_p ein, und setzen wir:

$$\left(\frac{dt}{dz}\right)_m = \frac{t_{m+1} - t_{m-1}}{60}, \quad \left(\frac{dt}{dz}\right)_p = \frac{t_{p+1} - t_{p-1}}{60},$$

so erhält die Gleichung (5) die Gestalt:

$$\Omega = EN_1(S_m - S_p') + \frac{MN_1}{60}[(S_{m+1} - S_{m-1}) - (S'_{p+1} - S'_{p-1})]$$

oder:

$$(6) \qquad \frac{\Omega}{N_1} = E(S_m - S'_p) + \frac{M}{60}(S_{m+1} - S_{m-1} - S'_{p+1} + S'_{p-1}).$$

Wie wir sehen, ist in dieser Gleichung gleichsam ein Zeitpunkt der Hauptperiode mit dem Zeitpunkt der Nachperiode verbunden. Es wird daher, den Beobachtungen ent-

sprechend, für die Grösse Ω der möglichst beste Werth herauskommen, wenn wir dem Index m alle Werthe von 2 bis $\mu - 1$ und dem Index p alle Werthe von 2 bis $\nu - 1$ geben und hierauf sämmtliche Gleichungen addiren.

Geben wir zunächst dem Index p alle Werthe von 2 bis $\nu - 1$, so erhalten wir:

$$\frac{\Omega}{N_1} = E\left(S_m - \frac{1}{\nu-2}\sum_2^{\nu-1} S_p'\right) + \frac{M}{60}\left(S_{m+1} - S_{m-1} - \frac{S_\nu' + S_{\nu-1}' - S_2' - S_1'}{\nu - 2}\right)$$

und geben wir jetzt dem Index m alle Werthe von 2 bis $\mu - 1$, so erhalten wir:

$$\text{(A)} \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{60\,\Omega}{M N_1} = \frac{60\,E}{M}\left(\frac{1}{\mu - 2}\sum_2^{\mu-1} S_m - \frac{1}{\nu - 2}\sum_2^{\nu-1} S_p'\right) \\ + \frac{S_\mu + S_{\mu-1} - S_2 - S_1}{\mu - 2} + \frac{S_1' + S_2' - S_{\nu-1}' - S_\nu'}{\nu - 2}. \end{aligned} \right.$$

In dieser Gleichung ist noch eine Grösse unbekannt, nämlich die Grösse E, welche sich aber sehr einfach mit Hülfe der Gl. (4) ergibt. Denken wir uns nämlich für jeden Schlag der Uhr die Gl. (4) gebildet, und z. B. die dem Schlage q entsprechende Gleichung von der dem Schlage p entsprechenden abgezogen, so ergibt sich:

$$E N_1 (S_q' - S_p') = \frac{M N_1}{60} (S_{p+1}' - S_{p-1}' - S_{q+1}' + S_{q-1}'),$$

oder wenn wir:

$$S_{p-1}' - S_{p+1}' = k_p, \qquad S_{q-1}' - S_{q+1}' = k_q,$$

setzen:

$$\text{(B)} \qquad E = \frac{M}{60} \cdot \frac{k_q - k_p}{S_q' - S_p'}.$$

Eine möglichst genaue Bestimmung von E erfordert natürlich die Benutzung aller Beobachtungsdaten.

Die in das Thermometer eintretende Strahlungsmenge Ω, welche sich aus den Gleichungen (A) und (B) ergibt, ist kleiner, als die auf die Steinsalzplatte auffallende Strahlung, weil durch die Reflexion ein Theil verloren geht. Der Verlust ist aber einfach zu berechnen; es verhält sich nämlich die auffallende Strahlungsmenge zu der durchgehenden wie 1,094 : 1. Da wir für die auffallende Strahlungsmenge mit

Rücksicht darauf, dass die Fassung der Steinsalzplatte eine Kreisfläche vom Radius 18 mm freilässt, den Ausdruck[1]):

$$K \cdot \frac{\pi \times 18^2}{e^2 + 18^2}$$

haben, worin e (mm) die Entfernung der Mitte der Flammenaxe von dem Mittelpunkte der vorderen Kreisfläche der Steinsalzplatte bedeutet, so können wir für die Strahlung Ω die Gleichung:

$$1{,}094\,\Omega = K \cdot \frac{\pi \times 18^2}{e^2 + 18^2}$$

bilden.

Indem ich die Versuche in der angegebenen Weise anstellte und die Ergebnisse nach den angeführten Gleichungen berechnete, erhielt ich für K die nachfolgenden Werthe:

$$\text{(C)} \quad \left\{ \begin{array}{lllll} K = 0{,}147, & 0{,}146, & 0{,}144, & 0{,}145, & 0{,}145 \\ \quad\;\; 0{,}150, & 0{,}143, & 0{,}156, & 0{,}159, & 0{,}148 \\ & \text{Mittel} & = 0{,}1483 \pm 0{,}0011. & & \end{array} \right. \quad \frac{\text{g cal}}{\text{sec}}$$

Der achte und der neunte Werth weichen ziemlich stark vom Mittel ab. Obwohl ich nach genauer Erwägung aller bei diesen beiden Versuchen zur Geltung kommenden Umstände zu der Ueberzeugung gekommen bin, dass an dieser Abweichung nicht so sehr Versuchsfehler Schuld sind, sondern dass vielmehr die Flamme, wenn sie auch immer dieselbe Höhe hat, schon wegen des Einflusses, den die Beschaffenheit der Luft auf den Verbrennungsprocess in der Flamme hat, nicht immer als eine constante Wärmequelle angesehen werden kann, so habe ich diese Zahlen dennoch beibehalten, weil ich der Ansicht bin, dass durch das gegebene Mittel das wirkliche mittlere Verhalten der Flamme besser zum Ausdruck kommt, als wenn ich diese Zahlen fortgelassen hätte.

V. Der Werth K entspricht, wie gesagt, der Gesammtstrahlung. Um nun die in dem Lichte enthaltene Energie zu erhalten, ist es nothwendig, das Verhältniss zwischen dieser Energie und der Energie der Gesammtstrahlung zu bestimmen.

1) Bezüglich dieses Ausdruckes verweise ich auf die zweite eingangs citirte Arbeit.

Ich verwendete dazu eine Thermosäule aus Wismuth und Antimon, welche durch Schirme auf das sorgfältigste geschützt wurde. Während die der Flamme zugekehrte Seite gleichmässig berusst war, wurde die andere Seite durch Baumwolle gegen raschere Temperaturänderungen geschützt. Von den Schirmen sind besonders zwei hervorzuheben, nämlich ein Messingschirm unmittelbar vor der Thermosäule und ein zweiter Messingschirm vor der Flamme. Beide Schirme waren in ihrer Ebene um ein Gelenk drehbar und wurden, weil der Körper des Beobachters eine bedeutende Wärmequelle ist, mittelst eines daran befestigten, ungefähr 1,5 m langen, sehr leichten Holzstabes aus der Ferne gedreht. Wegen der schon erwähnten Empfindlichkeit der Flamme wurde die Drehung mit der grössten Vorsicht ausgeführt.

Der Gang der Zimmertemperatur wurde ebenso wie früher mit einem zehntelgradigen Geissler'schen Thermometer verfolgt, und die Beobachtung zur Zeit des Maximums angestellt.

Als Galvanometer diente eine durch einen Magnetstab astasirte Wiedemann'sche Bussole, deren Ausschläge mit Fernrohr und Scala gemessen wurden. Die beiden Spulen, welche an den Kern ganz herangerückt waren, wurden nebeneinander verbunden und ergaben in dieser Verbindung einen Widerstand von 1,711 Ohm, während der Widerstand der Thermosäule 1,651 Ohm betrug. Der astasirende Magnetstab war 471 mm lang und nördlich von der Nadel im Meridian in einer solchen Entfernung angebracht, dass das nordmagnetische Ende von der Mitte des Magnetspiegels 31 cm entfernt war. Wenn auch bei einem solchen Multiplicator die Schwankungen der erdmagnetischen Declination sehr störend sind, so bietet derselbe doch den grossen Vortheil, dass man seine Angaben zu verschiedenen Zeiten genau aufeinander reduciren kann.

Bedeuten J die Stromstärke, h den Betrag der Horizontalintensität des Erdmagnetismus, auf welchen diese durch den astasirenden Magnet herabgedrückt wird, D das Drehungsmoment, welches bei der Stromstärke Eins auf die mit dem Stabmagnetismus Eins behaftete Nadel in ihrer Ruhelage (parallel den Drahtwindungen) ausgeübt wird, φ den Aus-

schlag, T das Trägheitsmoment, τ_1 die Schwingungsdauer bei geschlossenem Multiplicator und Λ das logarithmische Decrement (natürlicher Logarithmus), so besteht die Gleichung:

$$J = \text{const} \frac{(\pi^2 + \Lambda^2)\, T}{D \sqrt{\tau_1^2 \Lambda}} \operatorname{tg} \varphi. \tag{12}$$

Die Grösse h kann sich sehr leicht ändern, da sie sowohl von der veränderlichen Intensität der Horizontalcomponente des Erdmagnetismus, als auch von dem mit der Temperatur veränderlichen Stabmagnetismus des astasirenden Magnetstabes abhängt. Damit aber immer die Angaben vergleichbar werden, habe ich jedesmal, sowohl vor, als auch nach dem Versuche, die Grössen Λ und τ_1 bei geschlossenem Multiplicator bestimmt, aus den beiden Werthen das Mittel genommen und dann die auf die Tangente corrigirten Scalenausschläge mit dem Factor:

$$\frac{\pi^2 + \Lambda^2}{\sqrt{\tau_1^2 \Lambda}}$$

multiplicirt.

Zu erwähnen ist noch einiges bezüglich der Art der Beobachtung. Die Messungen wurden, wie gesagt, zur Zeit des Maximums der Zimmertemperatur ausgeführt. Zunächst bestimmte ich die Strahlung der Wände, indem ich den vor der Thermosäule befindlichen Messingschirm aus der Ferne mit dem Holzstabe umlegte, hierauf den Scalenausschlag notirte und den Schirm wieder vorsetzte. War die Nadel zur Ruhe gekommen, so wurde der Schirm vor der Flamme umgelegt und mit dem Schirm vor der Thermosäule in derselben Weise wie früher verfahren. Der jetzt notirte Ausschlag entsprach der Strahlung der Lampe + der Strahlung der Wände. Nachdem zum Schlusse die Strahlung der Wände nochmals in der angegebenen Weise bestimmt worden war, wurde aus den beiden der Strahlung der Wände entsprechenden Ausschlägen das Mittel genommen und dieses von dem zweiten Ausschlage abgezogen.

Was die Ausschläge anbelangt, so wurde darauf gesehen, dass die Einwirkung der Strahlung auf die Thermosäule nur eine möglichst kurze Zeit dauerte, und ferner, dass diese Zeit immer dieselbe war. Zu dem Ende wurde der

Strom unmittelbar nach dem Umlegen des Schirmes mit einem Commutator geschlossen und in dem ersten Umkehrpunkte commutirt. Von diesem Umkehrpunkte angefangen, blieb er in derselben Richtung bis zum zweiten Umkehrpunkte geschlossen und wurde erst nach Eintritt dieses geöffnet. War der Strom geöffnet, dann wurde sofort die Thermosäule durch ihren Messingschirm gedeckt.

Aus dem Bogen x_2 zwischen dem ersten und zweiten Umkehrpunkte lässt sich leicht der constante Ausschlag p berechnen, welchen der im Multiplicator befindliche Strom hervorbringen würde, wenn die Nadel nach vollbrachten Schwingungen zur Ruhe gekommen wäre. Der Weg x_1 bis zum ersten Umkehrpunkte ist nämlich:

$$x_1 = (1 + e^{-\Lambda}).p,$$

und der Weg zwischen dem ersten und dem zweiten Umkehrpunkt:

$$x_2 = (x_1 + p)(1 + e^{-\Lambda}).$$

Bezeichnen wir das Dämpfungsverhältniss e^{Λ} mit k, so wird:

$$(13) \qquad p = \frac{k^2 x_2}{2k^2 + 3k + 1}.$$

Dieser Ausschlag p ist noch auf die Tangente zu corrigiren — den corrigirten Ausschlag wollen wir p_1 nennen — und dann, wie schon erwähnt, mit dem Factor $\pi^2 + \Lambda^2 / \sqrt{\tau_1^{\,3} \Lambda}$ zu multipliciren.

Wir wollen jetzt schliesslich die von der Lampe ausgehende Strahlung betrachten. Bezeichnen wir die in der Secunde auf die Thermosäule fallende und von der berussten Fläche absorbirte Strahlungsmenge mit Ω, so ist diese Grösse, weil sie der Stromstärke J proportional ist, auch proportional dem Producte $\pi^2 + \Lambda^2 / \sqrt{\tau_1^{\,3} \Lambda} . p_1$, oder es ist, wenn C eine Constante bedeutet:

$$(14) \qquad \Omega = C \frac{\pi^2 + \Lambda^2}{\sqrt{\tau_1^{\,3} \Lambda}} . p.$$

Andererseits ist aber diese Strahlungsmenge gleich:

$$K . \frac{\omega}{\varrho^2},$$

wo ω die berusste Fläche der Thermosäule und ϱ den Abstand derselben von der Mitte der Flammenaxe bezeichnen.

Setzen wir die beiden Ausdrücke aneinander gleich, so erhalten wir:

$$K = C.\frac{\varrho^2 \pi^2 + \Delta^2}{\omega \sqrt{\tau_1^3 \Delta}} \cdot p_1, \tag{15}$$

Die Fläche ω betrug 182,2 mm², für den Abstand ϱ wählte ich den Werth 687 mm.

Indem ich nach den besprochenen Methoden 20 Versuche anstellte und dieselben nach den gegebenen Formeln berechnete, erhielt ich für K den Werth:

$$K = C.(2{,}625 \pm 0{,}018) \times 10^4. \tag{D}$$

Nicht unerwähnt darf dabei eine Reihe von Fehlerquellen bleiben, welche das Resultat stark beeinflussen können. Zunächst kann die Höhe und die Leuchtkraft der Flamme während der Beobachtung schwanken, weil auf den Verbrennungsprocess in der Flamme die Beschaffenheit der Luft, wie auch etwaige Veränderungen im Brennstoff von Einfluss sein können. Dann kann die von den Zimmerwänden kommende Strahlung eine Veränderung durch das veränderliche Tageslicht, auf welches der Wolkenzug von Einfluss ist, erfahren. Auch finden im Zimmer immer Luftströmungen statt, welche bei der Thermosäule bald kältere, bald wärmere Luftschichten vorbeiführen können. Schliesslich sind auch die Schwankungen der Declination und der Intensität des Erdmagnetismus in Betracht zu ziehen.

VI. Die Bestimmung des Verhältnisses der leuchtenden Strahlen zur Gesammtstrahlung verlangt, dass die Einwirkung der ersteren auf die Thermosäule genau in derselben Weise, wie die der Gesammtstrahlung untersucht wird.

Die nächste Aufgabe ist natürlich die, die leuchtenden Strahlen von den dunklen zu trennen. Hr. Tyndall benutzte dazu eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, welche die Eigenschaft hat, nur die dunklen Wärmestrahlen durchzulassen. Diese Methode mag für qualitative Untersuchungen sehr geeignet sein, für quantitative Messungen halte ich sie aber nicht für empfehlenswerth, weil nach ihr, abgesehen davon, dass es noch fraglich ist, ob alle dunklen Strahlen ungeschwächt hindurchgehen, die Energie der leuchtenden Strahlen sich als die Differenz der Energie der Gesammtstrahlung

und derjenigen der dunklen Strahlen ergeben soll, während doch die Energie der leuchtenden Strahlen, wie wir gleich sehen werden, blos den 41. Theil oder 2,4 Proc. der Energie der Gesammtstrahlung ausmacht. Wegen dieser Geringfügigkeit der Lichtenergie erhalten die Fehlerquellen, welche sowohl bei der Messung der Energie der Gesammtstrahlung, als auch bei der Messung der Energie der dunklen Strahlen auftreten, einen ausserordentlich grossen Einfluss. Würden wir z. B. bei der Bestimmung der Gesammtstrahlung einen Fehler von 0,5 Proc. und bei der Bestimmung der dunklen Strahlen ebenfalls einen Fehler von 0,5 Proc. begehen, so würden diese Fehler, wenn sie entgegengesetztes Zeichen hätten, 1 Proc. von der Gesammtstrahlung, also 41 Proc. von der Lichtstrahlung betragen.

Die indirecte oder Subtractionsmethode ist also in unserem Falle nicht geeignet; eine so kleine Grösse, wie die Energie des Lichtes, muss immer auf directem Wege bestimmt werden. Von den directen Methoden ist nun entweder die Trennung der Strahlen mit einem Prisma und einer Linse oder die Absorption der dunklen Wärmestrahlen im Wasser anzuwenden. Das erstere Mittel ist allerdings dem Princip nach ganz einwurfsfrei, aber seine Anwendung schliesst einen grossen Uebelstand in sich, nämlich den Uebelstand, dass die vielen Reflexionen, namentlich diejenigen am Prisma, wo der Eintritts- und Austrittswinkel sehr gross ist, die ohnehin schon geringe Energie des in Betracht kommenden Lichtes derart schwächen, dass auf den kleinen Betrag, der übrig bleibt, die Fehlerquellen einen überwiegenden Einfluss erhalten. Denn man darf dabei ja nicht übersehen, dass die Energie des Lichtes sich als die Differenz zweier Energien ergibt, nämlich: 1. derjenigen Energie, welche sich aus der Lichtstrahlung und der von der Umgebung kommenden Strahlung zusammensetzt, und 2. dieser letzteren Energie für sich Soll die Messung brauchbar werden, dann darf diese Differenz im Vergleich zum Subtrahend aus den oben angegebenen Gründen nicht allzu klein werden.

In Erwägung aller dieser Umstände wählte ich ebenso wie Hr. J. Thomsen die zweite Methode. Ein cubischer Trog, gebildet von 3 mm starken Glasplatten, deren innerer

Abstand 174,0 mm betrug, wurde mit reinem destillirten Wasser gefüllt und allseits mit schwarzem Cartonpapier bedeckt, welches nur in der Richtung „Flamme—Thermosäule" zwei genügend weite Fenster frei liess. Hinter dem einen Fenster befand sich in einem Abstand von 6 mm die berusste Fläche der Thermosäule, vor dem anderen Fenster dagegen die Flamme, deren Axe davon 61 mm entfernt war. Der Trog wurde so aufgestellt, dass die Richtung „Flamme—Thermosäule" die Glaswände senkrecht durchsetzte.

Zwischen der Flamme und dem Troge befand sich ein doppelwandiger Messingschirm, der um ein Gelenk in seiner Ebene drehbar war, und dessen Drehung gerade so wie früher aus der Ferne mit einem 1,5 m langen Holzstab ausgeführt wurde. Ein zweiter hinter der Flamme aufgestellter und mit einer Russschicht bedeckter Schirm hielt alles fremde Licht ab.

Um mich zunächst von der Absorption der dunklen Wärmestrahlen in dem Troge zu überzeugen, wiederholte ich einen Versuch des Hrn. J. Thomsen, indem ich an die Stelle der Flamme einen Bunsenbrenner brachte. Ich war überrascht, als ich ebenso wie Hr. Thomsen, trotz des geringen Abstandes der Thermosäule, nicht den geringsten Ausschlag bekam. Freilich sind damit noch nicht alle Zweifel gehoben, denn ich kann mir ganz gut denken, dass, wenn eine leuchtende Gasflamme durch den Zutritt von Luft in eine Bunsen'sche Flamme verwandelt wird, ausser allen leuchtenden Strahlen noch einige ultrarothe Strahlen verschwinden können, Strahlen, welche vielleicht keine so absolute Absorption erfahren würden. Diesen letzteren Punkt werde ich gelegentlich noch einer näheren Untersuchung unterziehen, da dieses Mittel, die leuchtenden Strahlen von den dunklen zu trennen, ein ungemein bequemes ist.

Bei der Berechnung des Versuches ist vor allem der Einfluss der mehrfachen Reflexionen im Troge näher zu betrachten. Wird das Licht an der Grenzfläche eines durchsichtigen Mediums von dem Brechungsindex n bei senkrechter Incidenz reflectirt, so ist die Intensität des reflectirten Lichtes, wenn diejenige des einfallenden Lichtes $= 1$ ist:

$$\mathfrak{p} = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2,$$

und die des durchgelassenen Lichtes:

$$\mathfrak{q} = 1 - \mathfrak{p} = \frac{4n}{(n+1)^2}.$$

Durchsetzt das Licht eine planparallele Platte vom Brechungsindex $\mathfrak{n}$, dann ist die Intensität nach dem Austritt:

$$\mathfrak{r} = \frac{2\mathfrak{n}}{\mathfrak{n}^2 + 1}.$$

Wenn wir nun das Wasser als diese planparallele Platte auffassen, so erhalten wir für die Intensität des durch den Trog hindurchgelassenen Lichtes die Reihe:

$$\mathfrak{r}\mathfrak{q}^2(1 + \mathfrak{r}^2\mathfrak{p}^2 + \mathfrak{r}^4\mathfrak{p}^4 + \cdots) = \frac{\mathfrak{r}\mathfrak{q}^2}{1 - \mathfrak{r}^2\mathfrak{p}^2}.$$

Setzen wir $n = 1{,}59$ und $\mathfrak{n} = 1{,}33/1{,}59 = 0{,}836$, so erhalten wir für diese Summe den Werth:

$$0{,}8866,$$

oder es verhält sich das einfallende Licht zu dem durchgelassenen wie 1:0,8866 oder wie 1,128:1.

Ausser der Schwächung durch die Reflexionen ist noch, weil durch die Brechung in dem Troge der Ausgangspunkt der Strahlen näher gerückt wird, die optische Weglänge zu berücksichtigen. Das Licht durchläuft von der Flamme bis zum Troge einen Weg von 61 mm, durchsetzt hierauf eine 3 mm starke Glasplatte, dann eine Wasserschicht von 174,0 mm Tiefe, hierauf wieder eine 3 mm starke Glasplatte und zum Schluss eine Luftstrecke von 6 mm. Es beträgt also die optische Weglänge, bezogen auf Luft:

$$\varrho' = 61 + \frac{3}{1{,}59} + \frac{174{,}0}{1{,}33} + \frac{3}{1{,}59} + 6 = 201{,}6 \text{ mm}.$$

Würde das Licht keinen Verlust durch Reflexion erfahren, dann würde in jeder Secunde auf die berusste Fläche ω der Thermosäule die Lichtmenge $k(\omega/\varrho'^2)$ fallen, wegen der mehrfachen Reflexionen aber gelangt blos die Menge:

$$0{,}8866 \, . \, k \frac{\omega}{\varrho'^2}$$

zur Thermosäule und erzeugt dort einen ihr proportionalen Strom.

Die Ausschläge wurden genau so wie früher bestimmt; es wurde immer der Bogen zwischen dem ersten und zweiten Umkehrpunkt notirt, und zwar zunächst jener Bogen, welcher der Strahlung des Troges allein entspricht, hierauf der der Strahlung des Troges + der Lichtstrahlung entsprechende Bogen und schliesslich wieder der Bogen, welcher durch die Strahlung des Troges allein hervorgebracht wird. Aus dem ersten und dritten Bogen wurde das Mittel genommen und dieses von dem zweiten Bogen abgezogen; die Differenz ist jener Bogen, welcher der Lichtstrahlung allein entspricht.

Aus dem zuletzt genannten Bogen wurde nach der Formel (13) der Ausschlag berechnet, welchen der den leuchtenden Strahlen entsprechende Strom geben würde, wenn die Nadel nach vollbrachten Schwingungen zur Ruhe gekommen wäre, und dann dieser Ausschlag noch auf die Tangente corrigirt. Nennen wir diesen corrigirten Ausschlag p_2 und das logarithmische Decrement und die Schwingungsdauer beziehungsweise Λ' und τ'_1, so haben wir die Gleichung:

$$0{,}8866\, k \frac{\omega}{\varrho'^2} = C \frac{\pi^2 + \Lambda'^2}{\sqrt{\tau_1'^3}\, \Lambda'} \cdot p_2 \quad \text{oder:}$$

(16) $$k = C \,.\, 1{,}128 \,.\, \frac{\varrho'^2}{\omega} \,.\, \frac{\pi^2 + \Lambda'^2}{\sqrt{\tau_1'^3}\, \Lambda'} \,.\, p_2 .$$

Hier hat, wie gesagt, ϱ' den Werth 201,6 mm und ω den Werth 182,2 qmm².

Nicht unerwähnt darf eine Vorsichtsmaassregel bleiben. Wegen der grossen Wassermenge macht der Trog viel langsamere Temperaturschwankungen durch als die Luft des Zimmers. Da nun immer kurz vor Mittag zur Zeit des Maximums der Zimmertemperatur beobachtet wurde, die Temperatur des Wassers aber, welches sich in der Nacht bedeutend abgekühlt hatte, viel langsamer gestiegen war, so bestand immer zur Zeit des Maximums der Zimmertemperatur eine grössere Temperaturdifferenz zwischen der Luft und dem Wasser. Um diese Differenz zu beseitigen, habe ich jedesmal sowohl den Gang der Lufttemperatur, als auch den der Wassertemperatur mit feineren Thermometern verfolgt und dann vor der Beobachtung zu dem Wasser des Troges, entsprechend der Temperaturdifferenz, so viel sie-

dendes Wasser zugegossen, dass die Temperaturdifferenz verschwand.

Indem ich in der so beschriebenen Weise gerade so wie früher 20 Versuche anstellte, erhielt ich für k den Werth:

(E) $$k = C.(638{,}6 \pm 7{,}4).$$

Fassen wir diese Gleichung mit der Gleichung (D) zusammen, so erhalten wir:

(F) $$k = \frac{K}{41{,}1}$$

und mit Hülfe von (C):

(H) $$k = 0{,}00361 \frac{\text{g-cal}}{\text{sec}}.$$

Diese Grösse k bedeutet, wie ich in der früheren Arbeit („Berechnung des mechanischen Lichtäquivalentes etc.) gezeigt habe, *die Lichtmenge, welche eine unendlich kleine, mit der Flammenmitte in derselben Horizontalen liegende Fläche, deren Normale durch die Flammenmitte hindurchgeht, für die Einheit ihres auf die Flammenmitte bezogenen Körperwinkels empfängt.*

Die Grösse k ist, wie eine kleine Rechnung gibt, auch äquivalent der Arbeit:

$$\frac{1 \text{ Grammgewicht} \times 154{,}5 \text{ cm}}{1 \text{ Secunde}}$$

oder, in absoluten Arbeitseinheiten, äquivalent:

$$\frac{151\,500\ (\text{cm}^2\ \text{g}\ \text{sec}^{-2})}{1 \text{ Secunde}}$$

oder äquivalent der electrischen Arbeit:

$$(0{,}1226 \text{ Amp.})^2 \times 1 \text{ Ohm}.$$

Ich will diesem Resultate, ebenso wie in der erwähnten Arbeit, die folgende praktische und anschauliche Form geben:

Steht der Flamme der Amylacetatlampe eine Fläche von einem Quadratcentimeter Inhalt in der Entfernung von einem Meter so gegenüber, dass die Normale der Fläche horizontal ist und durch die Flammenmitte hindurchgeht, so fällt auf diese Fläche in jeder Secunde eine Lichtmenge, deren Energie äquivalent ist einer Wärmemenge von:

$$361 \times 10^{-9} \frac{\text{g-cal}}{\text{sec}}$$

oder einer mechanischen Arbeit:

$$= \frac{1 \text{ mg} \times 15{,}45 \text{ cm}}{1 \text{ Secunde}} = \frac{15{,}15\ (\text{cm}^2\ \text{g}\ \text{sec}^{-2})}{1 \text{ Secunde}}$$

oder einer electrischen Arbeit:

$= (1{,}226 \text{ Milliampère}^2) \times 1 \text{ Ohm}.$

Liegt in dieser Fläche die Pupille eines Auges, und hat diese eine Weite von 3 mm, so fällt in dasselbe in jeder Secunde eine Lichtmenge, welche bei Vernachlässigung der Reflexion am Auge der Arbeit:

$$\frac{1{,}07 \,(\text{cm}^2\,\text{g sec}^{-2})}{1 \text{ Secunde}} \quad \text{oder rund:} \quad \frac{1 \,(\text{cm}^2\,\text{g sec}^{-2})}{1 \text{ Secunde}}$$

äquivalent ist. Diese Lichtmenge wäre erst in einer Zeit von

1 Jahr und 89 Tagen

im Stande, 1 g Wasser um 1° C. zu erwärmen.

VII. Mit Hülfe des soeben gewonnenen Werthes von k kann man nun sehr einfach auf photometrischem Wege die Energie einer jeden anderen Lichteinheit bestimmen. Ich habe denn auch, theils um ein Beispiel hierfür zu geben, theils des allgemeinen Interesses halber, in der angegebenen Weise *die Lichtenergie der deutschen Normalkerze* (Paraffinkerze von 20 mm Durchmesser) gemessen.

Um bei diesen Messungen die Flammenhöhe genau bestimmen zu können, verwendete ich zwei Fernrohre, welche auf die Flammen eingestellt wurden. Die beiden Flammen und die Objective der Fernrohre bildeten die Ecken eines Rechteckes, in dem die Verbindungsgerade der beiden Flammen doppelt so gross war als die kürzere Seite. In der Mitte der durch die Objective begrenzten Geraden befand sich ein gläserner Millimeterstab, von dem zwei Spiegel, welche die beiden Objective zur Hälfte bedeckten, die Spiegelbilder auf die Flammen warfen und mit denselben zur Coincidenz brachten.

Während die Flamme der Amylacetatlampe bei Ausschluss von Luftströmungen eine constante Höhe bewahrt, unterliegt dieselbe bei der Normalkerze bald grösseren, bald kleineren Schwankungen. Diese Schwankungen sind erst dann sehr gering, wenn der Docht sich so gekrümmt hat, dass an seinem Ende die sogenannte „Rose“ auftritt. Diesem Zustande strebt der Docht immer zu. Da sich bei diesem Zustande nicht nur die Höhe, sondern auch die Leuchtkraft der Flamme weniger ändert, so habe ich denselben stets für die photometrischen Messungen abgewartet.

Ich stellte drei Versuchsreihen an und erhielt für die Normalkerze bei einer mittleren Flammenhöhe von 50,3 mm eine Leuchtkraft von:

1,24 Lichteinheiten.

Bezeichnen wir also den Werth k für die deutsche Normalkerze mit k', so ist k' äquivalent:

$$0{,}00447 \frac{\text{g cal}}{\text{sec}} \text{ oder: } \frac{1\,\text{g} \times 192\,\text{cm}}{1\,\text{Secunde}} \text{ oder: } \frac{187\,900\,(\text{cm}^2\text{-g-sec}^{-2}}{1\,\text{Secunde}}$$

oder: $(0{,}1365\ \text{Amp.})^2 \times 1\ \text{Ohm}.$

VIII. Zum Schluss sei es mir noch gestattet, die gewonnenen Resultate mit den Resultaten zu vergleichen, welche Hr. S. P. Langley für die Energie der Sonnenstrahlung erhalten hat.

Hr. Langley fand, dass 1 qcm der Erdoberfläche bei senkrechter Incidenz der Sonnenstrahlen in einer Minute 2,84 Grammcalorien erhielt, wenn die Atmosphäre durchaus keine absorbirende Wirkung hätte, und ferner, dass das sichtbare Spectrum von A bis H_2 (inclusive) ungefähr 35 Proc. von der gesammten Energie beträgt. Wenn wir diese Zahlen für die Dauer einer Secunde umformen, so erhalten wir für die gesammte Strahlung den Werth:

$0{,}04733 \frac{\text{g-cal.}}{\text{sec.}}$ und für das Licht den Werth: $0{,}0166 \frac{\text{g-cal.}}{\text{sec.}}$.

Diesem letzteren Werthe wollen wir die für unsere Lichteinheit gefundenen Werthe gegenüberstellen. Die Lichteinheit sendet, wie wir gesehen haben, durch eine Fläche von 1 qcm Inhalt, welche ihr in der Entfernung von 1 m so gegenübersteht, dass die Normale der Fläche horizontal ist und durch die Flammenmitte hindurchgeht, in jeder Secunde eine Lichtmenge, deren Energie einer Wärmemenge von:

$$361 \times 10^{-9} \frac{\text{g-cal.}}{\text{sec.}}$$

äquivalent ist. Geben wir nun dem Quadratcentimeter eine Entfernung, gleich der mittleren Entfernung der Erde von der Sonne, d. i. 149 000 000 km oder 149×10^9 m, so sinkt die Energie auf den Betrag:

$$\frac{361 \times 10^{\;9}}{149^2 \times 10^{18}} = 1{,}63 \times 10^{-29} \frac{\text{g-cal.}}{\text{sec.}}$$

Das Verhältniss der Energie des Sonnenlichtes zu dieser Energie beträgt also:

$$\frac{0{,}0166}{1{,}63 \times 10^{-29}} = 102 \times 10^{25},$$

oder, *das Sonnenlicht kann durch:*

$$102 \times 10^{25} \text{ Lichteinheiten,}$$

sage 1020 Quadrillionen Lichteinheiten ersetzt werden.[1])

Wir wollen noch einen Schritt weiter gehen. Nach Zöllner ist die Leuchtkraft der Sonne:

$$558 \times 10^{8} \text{ mal}$$

so gross als die Leuchtkraft eines mittleren Sternes erster Grösse. Die letztere Leuchtkraft ist wiederum 100-mal grösser als die eines Sternes sechster Grösse, den man mit blossem Auge eben noch sehen kann. *Ein Stern sechster Grösse hat also dieselbe Helligkeit wie:*

$$\frac{102 \times 10^{25}}{558 \times 10^{10}} = 18 \times 10^{13} \text{ Lichteinheiten,}$$

sage 180 Billionen Lichteinheiten bei einer Entfernung von 149 000 000 km. Oder anders ausgedrückt: *Ein Stern sechster Grösse hat dieselbe Helligkeit wie unsere Lichteinheit in einer Entfernung von 11 km oder wie eine deutsche Normalkerze in einer Entfernung von 12 km.*

Dieses letztere Resultat wird man freilich in Wirklichkeit nie verificiren können, denn wollte man es verificiren, so müsste man dazu die Nacht benutzen, also eine Zeit, wo der Dunstgehalt der Atmosphäre gerade am grössten ist. Wie sehr aber dieser Dunstgehalt das Licht einer Lichtquelle schwächen kann, sieht man unmittelbar an der auf- und untergehenden Sonne.

1) In deutschen Normalkerzen ausgedrückt, würden wir die Zahl 28×10^{25} erhalten.

IX. *Einige Beobachtungen über den Durchgang der Electricität durch Gase und Dämpfe; von Konrad Natterer.*

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wiss. in Wien, mathem.-naturw. Classe; Bd. 98. Abth. IIa., vom 21. Juni 1889; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. VII.)

Zu den im Folgenden skizzirten Versuchen diente ein kleiner Rühmkorff'scher Inductionsapparat, der durch zwei Chromsäuretauchelemente mittlerer Grösse in Gang gesetzt wurde. Durch oftmalige Erneuerung der Chromsäurelösung wurde der Inductionsstrom auf fast gleicher Stärke erhalten; seine Schlagweite in freier Luft betrug 9—11 mm, d. h. bei allmählichem Entfernen der Pole voneinander blieb der continuirliche Funkenstrom bis 9 mm erhalten, bis 11 mm sprangen einzelne Funken in immer grösseren Zwischenpausen über.

Jedes Gas und jeder Dampf wurde mindestens bei zwei Drucken untersucht, nämlich bei Atmosphärendruck und bei dem mit Hülfe der Wasserluftpumpe leicht herzustellenden Drucke von 25 mm Quecksilberhöhe. Bei Atmosphärendruck wurde Rücksicht genommen auf die Schlagweite der electrischen Entladungen und auf ihre Leuchtkraft. Bei den unter verringertem Drucke stehenden Gasen und Dämpfen wurde ausser der Leuchtkraft der Gesammterscheinung die Ausdehnung des an der negativen Electrode auftretenden Glimmlichtes beobachtet.

Apparate für Gase und Dämpfe unter Atmosphärendruck.

Apparat I diente zunächst zur Untersuchung von Gasen; er besteht aus dem weiten Glasrohr *ab*, welches auf jeder Seite durch einen doppelt durchbohrten Kautschuk- oder Korkstöpsel verschlossen wird, durch dessen eine Bohrung das Zu-, resp. Ableitungsrohr für den Gasstrom geht, während sich in der anderen (centralen) Bohrung ein starker Messingdraht hin und her bewegen lässt, an dem der Poldraht (spitzer Platindraht) angelöthet ist, und der mit dem Rühmkorff'schen Apparate in leitender Verbindung steht.

Die Zeichen + und — zeigen bei den einzelnen Apparaten die Stellen an, wo die Einschaltung in den Inductionsstrom erfolgte. Bei Gasen, die Messing angreifen, war der Platinpoldraht an einen dünnen Kupferdraht angelöthet, welcher in einer engen Glasröhre steckte, in deren einem, geschlossenen Ende der Poldraht knapp an der Löthstelle eingeschmolzen war (siehe Abbildung neben Apparat I). Sollte der Apparat I für Dämpfe leichtflüchtiger Flüssigkeiten verwendet werden, so wurde über das Glasrohr *ab* ein Mantelrohr (weiteres Glasrohr) geschoben, durch welches Wasserdampf strömte.

Apparat II diente für hochsiedende Substanzen, deren Dämpfe beim Durchgange der Electricität keine bleibende Veränderung erleiden (z. B. Quecksilber). Die in der Kugel des langen Rohres *a* befindliche Flüssigkeit wurde zum Kochen gebracht und unter den unteren Theil des ein Luftbad darstellenden Mantelrohres *b* (mittelst zweier Astbestringe an *a* festgehalten) eine Flamme gestellt, sodass eine längere Strecke des Rohres *a* nur mit Dampf der betreffenden Substanz erfüllt war; der obere Theil des Rohres *a* wirkte als Rückflusskühler. *c* ist wieder ein enges Glasrohr, in dem ein dünner Kupferdraht mit unten angelöthetem Platindraht steckt, welch' letzterer aus dem zugeschmolzenen unteren Ende des Glasrohres herausragt; dieser eine Poldraht kann beliebig verschoben oder durch eine Klammer festgehalten werden. Der andere Poldraht ist bei *d* eingeschmolzen; er ist aussen zu einem Oehr zusammengebogen, um den Electricitätszuleitungsdraht leicht einhängen zu können.

Apparat III wurde benutzt bei hochsiedenden Substanzen, deren Dämpfe durch electrische Entladungen verändert werden, weshalb für eine stete Zufuhr frischer Dampfmengen Sorge getragen werden musste. Die Substanz wird in den rechten birnförmigen Theil des Apparates gebracht, wo sie durch einen darunter gestellten Brenner beliebig rasch verdampft werden kann; das einem Reagenzglas ähnliche Gefäss (links unten) wird mit geschmolzenem Wallrath gefüllt, der circa 30° über den Siedepunkt der betreffenden Substanz erhitzt wird; bei *a* denke man sich einen Liebig'schen Kühler mit Vorlage angesetzt.

Apparate für Gase und Dämpfe unter verringertem Drucke.

Apparat IV diente zur Untersuchung von Gasen; bei *a* wurde er mit dem Gasentwicklungsapparate oder mit dem das betreffende Gas enthaltenden Gasometer, bei *d* mit dem Manometer und der Bunsen'schen Wasserluftpumpe verbunden; bei *c* befanden sich einige Tropfen einer Sperrflüssigkeit (Quecksilber oder Schwefelsäure, manchmal, z. B. bei HJ, eine concentrirte Phosphorsäurelösung); durch Handhabung des Glashahnes *b* konnte das Gas in dem die Poldrähte tragenden Röhrentheile beliebig oft erneuert werden; der bei manchen Gasen (z. B. bei HJ) beim Durchgange der Electricität an der inneren Glaswand um die Poldrähte sich bildende, die Beobachtung störende Beschlag wurde durch zeitweiliges Erhitzen des senkrechten Röhrentheiles in die kalt bleibenden Theile der Röhre verjagt.

Apparat V wurde bei denjenigen kohlenstoffhaltigen Gasen benutzt, welche beim Durchgange der Electricität an der inneren Glaswand um die Poldrähte einen kohligen Beschlag liefern (z. B. Acetylen). Im wesentlichen stimmt er mit Apparat IV überein, nur ist auf eine leicht auszuführende Reinigung des etwas weiteren senkrechten Röhrentheiles Bedacht genommen. Nach jedem Versuche konnte der Beschlag an der inneren Glaswand mit Hülfe eines Holzstäbchens weggewischt werden, sobald man das den oberen (negativen) Poldraht tragende, helmartige, mit Siegellack aufgekittete Glasstückchen *e* abgehoben hatte. Für den nächsten Versuch wurde dann ausserdem der obere Draht durch Ausglühen von daran abgesetzter Kohle befreit und das helmartige Glasstückchen wieder mit Siegellack aufgekittet. Apparat V wurde auch für leichtflüchtige kohlenstoffhaltige Flüssigkeiten (z. B. Benzol) verwendet, in welchem Falle der Röhrentheil zwischen *a* und *b*, wo sich der Dampf der betreffenden Flüssigkeit unter Atmosphärendruck befindet, durch ein darum geschlungenes, von Wasserdampf durchströmtes dünnes Bleirohr erhitzt wurde.

Apparat VI diente für Flüssigkeiten, deren Dämpfe durch electrische Entladungen verändert werden (sowie Ap-

parat III). Die zu verdampfende Substanz kommt in die Glaskugel; bei *a* sind einige Tropfen einer Sperrflüssigkeit, bei *b* denke man sich Kühler und Vorlage angesetzt, die mit dem Manometer und der Wasserluftpumpe in Verbindung stehen. Die Verdampfung der Substanz wird bewirkt durch ein unter den abgebildeten Apparat gestelltes geheiztes Sandbad (rundes, mit Sand bedecktes Blech).

Zu einigen orientirenden Versuchen mit Substanzen von sehr hohem Siedepunkte (z. B. Cadmium) diente der Apparat VII (aus Kaliglas). Bei *d* war die Verbindung mit Manometer und Wasserluftpumpe hergestellt. Es wurde möglichst weit (bis 18 mm) evacuirt, dann die am Grunde der Kugel *a* befindliche Substanz erhitzt, d. h. in *b*, resp. *c* überdestillirt und währenddem der Inductionsstrom durch den die Kugel *a* erfüllenden Dampf geleitet.

Apparat VIIIα und Apparat VIIIβ dienten für Substanzen (z. B. Quecksilber), deren Dämpfe durch electrische Entladungen keine bleibende Veränderung erleiden. Die zugeschmolzenen Röhrentheile *ab* enthielten nur die betreffende Substanz, was auf folgende Weise erreicht worden war: Bei *b* waren die Röhrchen ursprünglich nicht zugeschmolzen, sondern nur verengt (der punktirt gezeichnete Theil des Apparates VIIIβ war noch nicht abgeschmolzen); die Substanz wurde durch diese Verengung eingeführt, sodass sie bei *a* zu liegen kam (das Rohr VIIIβ denke man sich umgekehrt); dann wurden die Röhrchen in einem Stativ schief eingespannt, bei *c* durch ein dünnes Bleirohr mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden, der Luftdruck bis auf Bruchtheile von Millimetern verringert, durch einen Längsbrenner das Stück von *a* bis zur Kugel zwischen *b* und *c* erhitzt, sodass durch die theilweise Destillation der Substanz bei *a* die im Röhrentheile *ab* noch vorhandene geringe Luftmenge verdrängt wurde; in dem Momente wurde das Röhrchen bei *b* in der Stichflamme zusammenfallen gelassen, d. h. geschlossen (beim Rohr VIIIβ wurde dabei das punktirt gezeichnete Stück ganz abgeschmolzen). Indem nun ein solches Röhrchen auf der Strecke *ab* in einem mit geschmolzenem Wallrath gefüllten Reagenzglasartigen Gefässe erhitzt wurde, konnte je nach der Temperatur Dampf der betreffenden Substanz

von jedem beliebigen Drucke erhalten werden. Der Vortheil des Röhrchens VIIIβ vor Röhrchen VIIIα besteht darin, dass die Zuleitungsdrähte für den Inductionsstrom durch Glas und nicht blos, wie bei VIIIα, durch Wallrath voneinander isolirt sind.

Speciell für Quecksilberdampf diente Apparat IX. Ein Glasrohr war durch mehrfaches Biegen und durch Ausziehen (Verengen) bei *c* in die Form *abcd* gebracht worden; durch die Verengung bei *c* wurde soviel Quecksilber eingefüllt, dass es von *a* bis *b* reichte, woselbst es durch Auskochen von Luft befreit wurde; das so vorbereitete Rohr wurde hierauf in die in der Figur gezeichnete Lage gebracht und bei *d* mit der Wasserluftpumpe verbunden; als der Luftdruck auf circa 20 mm verringert war — das Rohr wirkte gewissermassen als Manometer —, sank das Quecksilber von der höchsten Stelle bei 1 (wegen des festen Haftens des ausgekochten Quecksilbers an der Glaswand musste diese Stelle vorher erhitzt werden); von 1 löste sich der Meniscus 2 ab, der immer weiter nach links rückte, bis die Höhendifferenz von 2 und 3 gleich 20 mm war; jetzt wurde bei *c* mit der Stichflamme das Glas zusammenfallen gelassen und das Stück *cd* abgeschmolzen. Zwischen den Quecksilbermenisken 1 und 2 war also ein Vacuum. Nachdem das als Luftbad dienende weite Glasrohr *ef* darübergeschoben und mit Asbestplatten festgemacht war, wurde unter *ef* ein Längsbrenner gestellt, wodurch man — bei den gewählten Dimensionen des Apparates — die Spannung des Quecksilberdampfes allmählich bis circa 30 mm steigern konnte.

Ausführung der Versuche.

Die mit dem eben beschriebenen Apparate angestellten Versuche wurden ziemlich roh ausgeführt und konnten deshalb nur Näherungswerthe liefern.

Zur Vergleichung der Leuchtkraft der electrischen Lichterscheinungen in den verschiedenen Gasen und Dämpfen wurde eine sehr primitive Methode angewandt: es wurde einfach zugesehen, bis zu welcher Entfernung von der Lichterscheinung man noch gewöhnlichen Buchdruck lesen konnte.

Selbstverständlich wurden die Versuche in einem verfinsterten Zimmer angestellt.

Zur Beobachtung der Schlagweite wurde der Inductionsstrom in dem unter Atmosphärendruck stehenden Gase[1]) oder Dampf zwischen stumpfen Platinspitzen übergeführt, und zwar in der Art, dass die Spitzen einander rasch genähert und sofort wieder rasch voneinander entfernt wurden, sodass man — allerdings nur auf $^1/_4$ mm genau — in sehr kurzer Zeit die grösstmögliche Entfernung sowohl für den continuirlichen Funkenstrom, als auch für die intermittirenden Funken feststellen konnte. Die Platinspitzen befanden sich dabei in einem Glasrohr, und, indem durch dasselbe ein ziemlich schneller Gas-, resp. Dampfstrom hindurchging, wurde noch mehr verhindert, dass eine durch die ersten Funken bewirkte bleibende Veränderung der Substanz zwischen den Platinspitzen die Schlagweite beeinflusste.

Unter verringertem Drucke (25 mm) zeigten die untersuchten Gase und Dämpfe Andeutung einer Gesetzmässigkeit in Bezug auf die Ausdehnung des an der negativen Electrode auftretenden Glimmlichtes. Als Electroden dienten Platindrähte, die an ihren sich gegenüberstehenden Enden ganz kleine Platinkugeln trugen (Dicke des Platindrahtes = 0,5 mm, Durchmesser der Platinkügelchen = 1 mm); der Abstand dieser Platinkügelchen war immer 12 mm, die bedeutend längere negative Electrode war immer oberhalb der positiven angebracht. In der entsprechenden Rubrik der folgenden Tabellen ist die Drahtlänge angegeben, über die sich das Glimmlicht erstreckte; es wurde dabei auch der Umfang des Platinkügelchens als Drahtlänge eingesetzt.

Die Gase wurden bei Zimmertemperatur untersucht, die Dämpfe bei einer ca. 30° über dem Siedepunkte der betreffenden Substanz liegenden Temperatur. Eine schwer durchzuführende Reduction der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werthe auf eine einheitliche Temperatur fand nicht statt; es sind also nicht alle im Folgenden angeführten Zahlen direct miteinander zu vergleichen.

In der einen der beiden folgenden Tabellen wurden — vielleicht vorgreifend den Resultaten — diejenigen anorga-

1) Die benutzten Gase waren nicht ganz trocken.

nischen Gase und Dämpfe, welche gleich viel Atome im Molecül enthalten, zusammengestellt und nach ihren Moleculargewichten angeordnet.

Die kohlenstoffhaltigen Gase und Dämpfe wurden in der zweite Tabelle vereinigt und nach ihren Moleculargewichten angeordnet. Sehr störend war bei den Versuchen mit den organischen Verbindungen die beim Durchgange der Electricität stattfindende Kohlenstoffabscheidung; bei jedem einzelnen unter Atmosphärendruck stehenden Gase oder Dampfe nahm die Leuchtkraft bei Verringerung der Poldistanz proportional mit der Kohlenstoffabscheidung zu (wegen des Glühendwerdens der festen Kohlenstofftheilchen): die Differenz des bei jeder Substanz angegebenen Maximums und Minimums der Leuchtkraft gibt also einen Maasssstab für die Stärke der Kohlenstoffabscheidung ab.

Der Quecksilberdampf, dessen Molecül aus einem Atom besteht, verhielt sich beim Durchgange der Electricität anders als alle in den Tabellen angeführten Gase und Dämpfe. Die Schlagweite war ungemein gross, sie betrug beiläufig 20 cm; die Leuchtkraft war so gross, dass man noch in einer Entfernung von 2 m lesen konnte; bei Verringerung der Spannung des Quecksilberdampfes blieb sich diese Leuchtkraft so ziemlich gleich bis zum Drucke von 30 mm, bei noch geringeren Drucken nahm die Leuchtkraft rasch ab. Glimmlicht tritt im Quecksilberdampfe, wie schon A. Schuster bemerkt hat[1]), nicht auf, vielmehr strömt die Electricität nur von einem oder mehreren Punkten der negativen Electrode aus, am liebsten von dort, wo sich flüssiges Quecksilber befindet.

Nach einigen vorläufigen Versuchen, bei denen damit zu kämpfen war, dass das Glas bei hoher Temperatur für Electricität leitend wird, ist die Leuchtkraft electrischer Entladungen in Cadmiumdampf, dessen Molecül ebenfalls aus einem Atom besteht, beiläufig ebenso gross wie im Quecksilberdampf, während die Lichtentwickelung im Dampf von Kalium, Arsen, Phosphor und Schwefel gering ist (wenig grösser als in Stickstoff).

1) A. Schuster, Beibl. 8. p. 835. 1884.

In den Tabellen enthält die erste Columne die Zusammensetzung des Gases oder Dampfes, die zweite unter z die Zahl der Atome im Molecül derselben, die dritte unter a das Moleculargewicht. Die folgenden drei Columnen geben das Verhalten unter Atmosphärendruck D, die drei letzten unter dem Druck $d = 25$ mm an. t ist die Temperatur in Graden Celsius, s die Schlagweite in Millimetern, e die Entfernung (in Centimetern), in der man lesen konnte, g die Länge des Glimmlichtes in Millimetern.

Tabelle I.

	z	a	D			d		
			t	s	e	t	g	e
H_2	2	2	20	15—20	2	20	80	3
N_2	»	28	»	10—15	6	»	18	8
NO	»	30	»	9—14	7	»	16	7
O_2 [1])	»	32	»	8—10	8	»	15	3
HCl	»	36,5	»	5—7	8	»	6	7
Cl_2	»	71	»	2—4	14	»	4	12
HBr	»	81	»	2—3½	30	»	4	15
HJ	»	128	»	1½—2	40	»	3	40
Br_2 [2])	»	160	100	2—3	30	»	3	15
J_2 [2])	»	254	230	2½—3	40	ca. 120	3	20
H_2O	3	18	130	4—7	3	35	9	1
H_2S	»	34	20	3—5	25	20	5	15
N_2O	»	44	»	3—5	15	»	5	10
SO_2	»	64	»	1½—2	15	»	5	5
$HgCl_2$	»	271	330	2—2½	50	?	4	100
NH_3	4	17	20	5—8	4	20	7	2
PH_3	»	34	»	4—7	7	»	6	6
S_2Cl_2	»	135	170	1¾—2	13	80	1	20
PCl_3	»	137,5	100	1½—2	13	20	1	6
$AsCl_3$	»	181,5	170	1¼—1½	13	80	2	8
PBr_3	»	271	200	1¾—2	14	100	2	7
SiF_4	5	104	20	5—7	7	20	6	9
PCl_3O	»	153,5	140	2¼—2½	13	50	2	5
$SiCl_4$	»	170	120	1¾—2	16	20	1	5
$SnCl_4$	»	260	150	1½—1¾	17	60	2	6

1) In dem unter Atmosphärendruck stehenden Sauerstoff nahm die Leuchtkraft mit Verringerung der Poldistanz rasch ab. Unter verringertem Druck gab das positive Licht ein continuirliches Spectrum; dies und die geringe Leuchtkraft hängen vielleicht mit der Ozonbildung zusammen.

2) Zur Beobachtung der Leuchtkraft wurde selbstverständlich die electrische Lichterscheinung unmittelbar an der inneren Glaswand des

Tabelle II.

	z	a	D			d		
			t	s	e	t	g	e
CH_4	5	16	20	7—10	4—35	20	10	$2^1/_2$
C_2H_2	4	26	„	3—4	20—90	„	10	12
CNH	3	27	80	2—3	5—50	„	10	35
CO	2	28	20	10—14	10	„	18	17
C_2H_4	6	28	„	8—13	8—70	„	10	4
C_2H_6	8	30	„	10—13	5—50	„	10	2
$CH_3 . OH$	6	32	100	9—12	2	„	10	$1^1/_2$
CO_2	3	44	20	8—11	2	„	12	5
$CH_3 . CHO$	7	44	100	6—8	5—8	„	9	5
$C_2H_5 . OH$	9	46	110	7—9	3—6	„	8	2
CH_3Cl	5	50,5	20	8—11	12—40	„	6	6
$(CN)_2$	4	52	„	$1^1/_2$—2	10—100	„	6	17
$(CH_3)_2CO$	10	58	100	6—9	4—7	„	7	2
$C_2H_5 . CHO$	10	58	100	4—7	4—8	„	8	3
C_2H_5Cl	8	64,5	20	4—7	13—50	„	4	7
$(C_2H_5)_2O$	15	74	100	5—8	4—10	„	6	$2^1/_2$
CS_2	3	76	100	2—3	10—25	„	4	8
C_6H_6	12	78	110	7—9	7—30	„	6	2
C_4H_4S	9	84	110	4—5	8—25	„	4	2
$C_3H_8O_2 . C_2H_5$	14	88	110	3—7	5—7	„	5	2
C_2H_5Br	8	109	100	$3—3^1/_2$	15—50	„	3	7
$CHCl_3$	5	119,5	„	$1^3/_4—2$	30—40	„	3	10
C_3H_7Br	11	123	„	$2^1/_4—2^3/_4$	12—50	„	4	8
$(CH_3)_2CHBr$	11	123	„	$2—2^1/_4$	12—50	„	3	6
CH_3J	5	142	„	$2—2^1/_4$	15—50	„	4	6
CCl_4	5	154	110	$1^1/_2—1^3/_4$	25—28	„	1	10
C_2H_5J	8	156	100	$1^3/_4—2$	15—40	„	$2^1/_2$	7
$CHBr_3$	5	253	180	$2—2^1/_2$	20	ca. 70	3	10
$Hg(C_2H_5)_2$	15	258	190	6—7	15—20	ca. 70	5	15

Aus dem Vorstehenden ergibt sich:

Wenn man die Gase und Dämpfe derart sondert, dass immer diejenigen zusammenkommen, deren Molecüle aus gleich viel Atomen bestehen, so findet man, dass innerhalb einer solchen Reihe mit zunehmendem Moleculargewichte die Schlagweite der der Electricität und die Ausdehnung des Glimmlichtes abnehmen, während die Leuchtkraft zunimmt. Die Abweichungen von

betreffenden Apparates hervorgerufen und so ein Hindurchgehen der Lichtstrahlen durch den farbigen Brom- oder Joddampf vermieden. — Nach J. J. Thomson (Proc. Roy. Soc. London **42.** p. 343. 1887. Beibl. **12.** p. 82) wird der Bromdampf und noch mehr der Joddampf beim Durchgange der Electricität theilweise dissociirt.

dieser Regel dürften zusammenhängen mit beim Durchgange der Electricität sich zeigenden chemischen Eigenthümlichkeiten der betreffenden Substanzen (z. B. Ozonbildung bei Sauerstoff, bleibende Dissociation bei Joddampf, leichte Spaltung des HJ in Jod und Wasserstoff, grosse Beständigkeit des CO_2 im Vergleiche zu H_2O und N_2O, Kohlenstoffabscheidung). Die bei Atmosphärendruck beobachteten Leuchtkräfte passen sich der obigen Regel meistens besser an, als die bei verringertem Drucke beobachteten. Nach E. Wiedemann, J. J. Thomson und A. Schuster ist es wahrscheinlich, dass beim Durchgange der Electricität durch Gase und Dämpfe eine Dissociation der Molecüle in ihre Atome eintritt, die in fast allen Fällen sofort beim Aufhören des Electricitätsdurchganges wieder rückgängig gemacht wird oder zur Bildung neuartiger Molecüle führt; es scheint nun, dass die Leuchtkraft um so grösser, Schlagweite und Glimmlicht um so kleiner sind, je leichter diese Dissociation eintritt.

Im Quecksilberdampfe (und wahrscheinlich auch im Cadmiumdampfe), *dessen Molecüle aus je einem Atom bestehen, sind Leuchtkraft und Schlagweite ausnehmend grösser, als in allen anderen untersuchten Gasen und Dämpfen.*

Die beschriebenen, im Wiener chemischen Universitätslaboratorium ausgeführten Versuche können selbstverständlich nur vorläufigen Werth haben, schon desshalb, weil wahrscheinlich Potentialdifferenz und Spannung der sich entladenden Electroden in den einzelnen Fällen verschieden waren.

X. *Bemerkungen zu Hrn. F. Wächter's Untersuchungen über die Artunterschiede der positiven und negativen Electricität; von Ad. Franke.*

Hr. F. Wächter[1]) hat einen Versuch mitgetheilt, in welchem er eine Leydener Flasche durch eine Funkenstrecke und ein Riess'sches Luftthermometer entlud. Er fand, dass dieses einen grösseren Ausschlag gab bei negativer Ladung, als bei positiver, wenn die Spannung der geladenen Flasche, nach den Angaben einer electrostatischen Wage, in beiden Fällen dieselbe war.

Hr. Wächter folgert daraus, dass im ersten Falle eine grössere Electricitätsmenge in der Flasche vorhanden gewesen sein müsse. Ich glaube indessen, dass in dem beschriebenen Versuche kein zwingender Grund zu dieser Folgerung liegt: nur bedürfen die Angaben des Luftthermometers einer anderen Deutung.

Ist nämlich W der Widerstand des in demselben befindlichen Drahtes, J die in diesem Drahte herrschende Stromstärke und t die Zeit, so ist die in dem Drahte in Wärme umgesetzte Energie:

$$A = W \int_{t_1}^{t_2} J^2 \, dt,$$

wenn man die Aenderung von W mit der Temperatur vernachlässigt. Die durch den Draht geflossene Electricitätsmenge ist:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} J \, dt.$$

Diese Formeln lehren, dass A, mithin auch der Ausschlag des Luftthermometers, je nach dem zeitlichen Verlauf der Entladung verschieden ausfallen kann, wenn auch Q in beiden Fällen denselben Werth hat.

Die gesammte in der Flasche aufgespeicherte Energie ist durch die in ihr vorhandene Electricitätsmenge vollständig bestimmt. Von dieser Energie kommt jedoch nur ein Theil A bei der Entladung im Luftthermometer zum Vor-

1) F. Wächter, Wied. Ann. 37. p. 463. 1889.

schein, während der Rest A' (den Widerstand der Zuleitungen als verschwindend vorausgesetzt) in der Funkenstrecke verbraucht wird.

So complicirt auch die Erscheinungen in dieser sein mögen, in Bezug auf die Energievertheilung können wir sie jedenfalls so ansehen, als ob sie dem Electricitätsübergange einen während der Entladung in irgend welcher Weise veränderlichen Widerstand W' entgegensetzte. Dann können wir schreiben:

$$A' = \int_{t_1}^{t_2} J^2 W' \, dt.$$

Bilden wir einen Mittelwerth W_m dieses Widerstandes, welcher durch die Gleichung:

$$\int_{t_1}^{t_2} J^2 W' \, dt = W_m \int_{t_1}^{t_2} J^2 \, dt$$

definirt ist, so wird:

$$\frac{A}{A + A'} = \frac{W}{W + W_m},$$

also bei gleicher Ladung:

$$A = \frac{\text{const.}}{W + W_m} \text{ oder, da } W \text{ klein gegen } W_m\text{: } A = \frac{\text{const.}}{W_m}.$$

Da nun, wie Hr. Wächter hervorhebt, alle bezüglichen Experimente darauf hinweisen, dass die negative Electricität sich leichter durch die Luft entläd, also die positive, so dürfen wir wohl annehmen, dass W_m unter sonst gleichen Umständen für die negative Electricität kleiner ist, als für die positive, woraus sich die grösseren Ausschläge des Luftthermometers bei Entladung der negativ geladenen Flasche erklären würden.

Würde man statt des Riess'schen Luftthermometers ein geeignetes Galvanometer benutzen, so könnte man Ausschläge erhalten, die der entladenen Electricitätsmenge proportional sind. Auf diese Weise könnte man also die Frage entscheiden.

Berlin, 30. September 1889.

XI. *Ueber die zweckmässigste Herstellung monochromatischen Lichtes; von Ernst Fleischl v. Marxow.*

Im strengsten Sinne des Wortes ist bekanntlich auch das von glühendem Natriumdampf ausstrahlende Licht nicht monochromatisch — doch ist es meines Wissens eine unter den Physikern heutzutage ganz allgemein herrschende Meinung, dass die einfachste Methode, sich helles, einfarbiges Licht zu verschaffen, darin bestehe, Chlornatrium in einer Platinöse oder in einem Körbchen aus Platindrahtnetz am Rande einer Bunsen'schen Flamme zu verdampfen. Ich bediene mich schon seit einigen Jahren einer anderen Methode, mir Natriumlicht zu verschaffen, welche vor der eben erwähnten zwei wesentliche Vorzüge hat. Ich verwende nämlich statt des Chlornatriums Bromnatrium. Die Vorzüge dieses Verfahrens scheinen mir darin zu liegen, dass erstens das beim ersten Schmelzen des Chlornatriums so lästige Decrepitiren völlig ausbleibt, wenn man die Bromverbindung anwendet, und dass zweitens die Helligkeit des beim Verdampfen einer Bromnatriumperle entstehenden Lichtes ganz erheblich grösser ist, als die, welche eine Chlornatriumperle zu liefern vermag. Bei richtiger Stellung der Bromsalzperle in der Flamme des Bunsen'schen Brenners ist das Licht so blendend hell, dass es vom Auge kaum ertragen wird, Einige Vergleichungen der Helligkeiten der beiden in Rede stehenden Natriumlichter, welche ich mittelst eines Bunsen'schen Photometers angestellt habe, ergaben das Resultat, dass das von der Bromverbindung herrührende Licht beiläufig neunmal so hell ist, wie das, welches das Chlorsalz erzeugt — doch möchte ich dieser Zahl durchaus nicht die Bedeutung eines wirklichen Messungsergebnisses beilegen, und zwar aus dem Grunde nicht, weil es mir weder möglich scheint, mit Sicherheit beide Perlen auf eine und dieselbe Temperatur zu bringen, noch auch möglich scheint, gleichzeitig für jede der beiden Lichtquellen das Maximum der durch sie

erreichbaren Helligkeit herzustellen. Soviel aber glaube ich behaupten zu dürfen, dass niemand, der einmal einen Versuch mit Bromnatriumlicht angestellt hat, einen Zweifel daran überbehalten wird, dass dieses Licht dem Chlornatriumlicht an Bequemlichkeit und Helligkeit weitaus überlegen ist.

Wien, Physiol. Inst., October 1889.

XII. *Hagelkörner aus Kohle; von L. C. Levoir.*

Hr. Professor Levoir in Delft hat der Redaction die interessante Mittheilung gemacht, dass sich in einer grossen Gasfabrik, vermuthlich durch Zersetzung von Aethylen, C_2H_4, in C und CH_4, kugelförmige, feste Kohlenkugeln von etwa 5 mm Durchmesser, ganz ähnlich den Hagelkörnern aus Eis, gebildet haben, und die Güte gehabt, auch derartige Gebilde der Redaction zu übersenden.

Berichtigungen.

Bd. XXXVII. (K. Schmidt.) p. 359. In Tab. I. Rubrik „Φ_e beob." vorletzte Zeile lies *60° 36,5'* statt 62° 36,5'.
In Tab. I Rubrik „n_e" erste Zeile lies *1,65* statt 1,49, letzte Zeile lies *1,49* statt 1,52.
p. 364. In Tab. IV Rubrik lies $\omega + 4° 42'$ statt 4° 72'.
p. 370 Tabelle Rubrik „Brechungsexponent" etc. vierte Zeile lies *1,543* statt 1,562.

Bd. XXXVII. (A. Paalzow u. H. Rubens) p. 543 Z. 11 v. o. lies: O. Fröhlich statt J. Fröhlich.
p. 537 Z. 13 v. u. lies: einem Theil des Bolometerwiderstandes w_2 statt dem Bolometerwiderstand w_2.

Bd. XXXVIII. (O. Dieterici) p. 23 Z. 4 v. o. lies: widerspricht statt entspricht.

Bd. XXXVIII. (J. Elster u. H. Geitel) p. 39, Electricitätsbewegung in verdünnten Gasen lies unter 3) dritte Reihe für „Lichthülle" Anode.

Namenregister zum Jahrgang 1889.

H.

J.

K.

L.

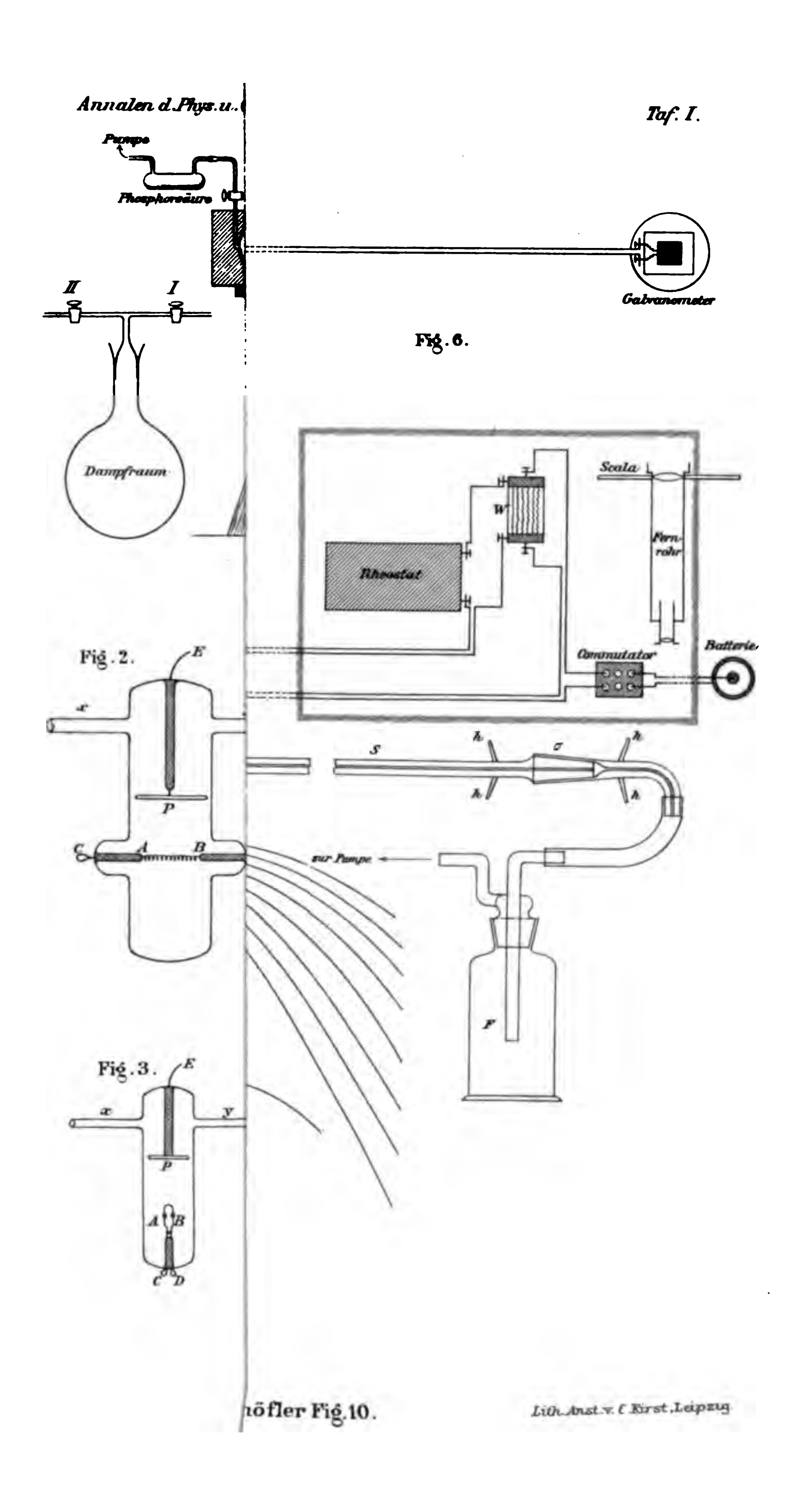


Fig. 6.

Fig. 2.

Fig. 3.

[...]höfler Fig. 10.

Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig.

